

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS



Ciências
ULisboa

**Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e
Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas**

Doutoramento em Química
Especialidade Química

Oswaldo Arlindo Lopes Ortet

Tese orientada por:
Professora Doutora Ana Paula Pereira Paiva

Documento especialmente elaborado para a obtenção do grau de doutor

2016

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS



Ciências
ULisboa

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Doutoramento em Química
Especialidade em Química

Osvaldo Arlindo Lopes Ortet

Tese orientada por:
Professora Doutora Ana Paula Pereira Paiva

Júri:

Presidente:

- Ana Maria Jara Ponces da Costa Freire

Vogais:

- Doutor Fernando António Portela Sousa Castro
- Doutora Ana Maria dos Santos Rosa da Costa
- Doutor Carlos Alberto Gonçalves Nogueira
- Doutora Maria Teresa Angelino Reis
- Doutora Maria da Soledade Costa Cravo da Silva Santos
- Doutora Ana Paula Pereira Paiva

Documento especialmente elaborado para a obtenção do grau de doutor

Instituição Financiadora – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, FCT
2016



Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

**Este trabalho recebeu o apoio da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, FCT-
Portugal, através da bolsa de Doutoramento com referência
SFRH/BD/78289/2011.**

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus pais, Arlindo Martins Ortet e Tereza Lopes Ortet, aos meus irmãos e familiares mais próximos por me terem incentivado/apoiado de forma incondicional ao longo da minha vida académica. Sem eles nada seria possível...

Agradeço a Deus ter-me concedido a “sorte grande” de conseguir a Bolsa de Doutoramento, e por tudo que tem acontecido na minha vida.

À Presidência da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, FCT, agradeço pela Bolsa de Doutoramento concedida.

À Professora Doutora Ana Paula Paiva, a melhor Professora que já conheci até hoje, pessoa “humana”, cativante, disponibilidade incondicional... Espero um dia ter todas as suas qualidades como Professor Universitário. Queria agradecer por todo o apoio, compreensão, estímulo, dedicação, otimismo nos momentos mais difíceis da minha investigação, e por todos os ensinamentos que me transmitiu na qualidade de Orientadora desde a Licenciatura até ao Doutoramento. Enfim, é tanta coisa que eu poderia agradecer aqui...

À Direção da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Departamento de Química e Bioquímica, Centro de Química e Bioquímica, agradeço imenso pela cedência de instalações e infra-estruturas para a realização do trabalho.

Ao Engenheiro Carlos Nogueira, um especial obrigado, pelos conhecimentos transmitidos e pela total disponibilidade na execução dos trabalhos realizados.

À Professora Doutora Maria da Soledade Santos, agradeço por todo o apoio concedido e pelos ensinamentos transmitidos.

À Mestre Carla Rodrigues, do Laboratório de Análises da REQUIMTE, Universidade Nova de Lisboa, muito obrigado pelas análises das amostras por ICP.

Ao Professor Doutor Pedro Vaz, um especial agradecimento pela realização dos espectros de Raman e pelos ensinamentos transmitidos para o manuseamento do espectrofotómetro de infra-vermelho.

À Professora Doutora Susana Santos, agradeço pelos ensinamentos transmitidos na análise dos espectros de RMN.

Ao amigo e colega de laboratório Mestre Gonçalo Ivo, pelos momentos de descontração, pela troca de experiência durante estes anos de convivência, um muito obrigado.

Ao Professor Doutor Jorge Correia, agradeço a possibilidade de realização da secagem dos solventes no laboratório do qual é responsável, e ao seu grupo de investigação, em especial, à Mestre Joana Cabrita, Doutora Ana Melato, Doutora Virgínia Ferreira e à Doutora Ana Mourato.

Ao Professor Doutor José Manuel Nogueira e colaboradores, agradeço a execução das análises por GC-MS.

À Engenheira Júlia Alves, técnica do aparelho de ressonância magnética nuclear, muito obrigado pela sua simpatia e disponibilidade na realização dos espetros. A todos os técnicos e funcionários não docentes da FCUL, sem o seu apoio não seria possível realizar parte deste trabalho.

Ao grupo de investigação da Universidade do Algarve, mais concretamente à Professora Doutora Ana M. Rosa Da Costa, especial agradecimento pela disponibilidade apresentada na realização dos espetros de LC-MS.

Ao Engenheiro André Vilelas, Repsol Polímeros SA, muitíssimo obrigado pela cedência do catalisador industrial esgotado.

À Elizabeth Fernandes, minha namorada e mãe do meu futuro filho, agradeço por todo o apoio, carinho, amor, compreensão e amizade que me proporcionou nos momentos mais difíceis.

À Doutora Ana Cristina Fernandes, minha grande amiga e conselheira, ao Bruno Alexandre, obrigado por tudo.

Ao meu tio Simão Ramos Borges, um grande amigo e companheiro, muito obrigado pelo apoio incondicional que me concedeu em todos os momentos.... Uma pessoa Inesquecível.

E por último, mas não menos importante, a todos os meus colegas da Universidade de Cabo Verde, e todos os meus amigos e amigas da FCUL e FFUL, principalmente os meus “patrícios”, aos que são santomenses, angolanos(as), moçambicanas, ao pessoal da “xintada”, todos poderão até achar estranho, pois prefiro não pôr os nomes, logo ninguém será esquecido, um muitíssimo obrigado.

OBJETIVOS

A presente tese de Doutorado assenta fundamentalmente em três grandes eixos:

- ✓ Síntese e caracterização de algumas famílias de extratantes, com pequenas alterações estruturais dentro de cada família, e investigação da sua eficácia para a recuperação adequada de iões metálicos preciosos e/ou raros (Ag(I), Pd(II), Rh(III), Pt(IV));
- ✓ Desenvolvimento de processos de extração líquido-líquido que permitam a recuperação mútua e seletiva dos metais referidos de meios cloretados acídicos, bem como a sua separação dos principais elementos contaminantes que aparecem nas lixívias que os contêm;
- ✓ Tentativa de adaptação dos esquemas processuais mais promissores a soluções aquosas reais provenientes do tratamento hidrometalúrgico de catalisador industrial esgotado.

RESUMO

Os metais raros e preciosos, mais concretamente os metais do grupo da platina (PGMs), têm tido aplicações tecnológicas crescentes nos dias de hoje, sendo extensivamente utilizados na indústria automóvel, na indústria química, na saúde, etc. As fontes naturais destes PGMs encontram-se bastante limitadas; assim, a sua recuperação por reciclagem de fontes secundárias tem assumido um papel relevante. Quando tais resíduos são tratados por via hidrometalúrgica, a extração líquido-líquido pode ser uma etapa relevante para o processo.

O trabalho experimental de investigação desenvolvido na presente tese encontra-se subdividido em três grandes momentos. Primeiramente, sintetizaram-se oito compostos orgânicos de quatro famílias diferentes:

i) dois derivados de ditiomalonamida, *N,N'*-díciclohexil-*N,N'*-dimetilditiomalonamida (DMDCHDTMA) e *N,N'*-difetil-*N,N'*-dimetilditiomalonamida (DMDPHDTMA);

ii) dois derivados de tioamida, *N*-ciclohexil-*N*-metiloctantioamida (MCHTA) e *N*-etil-*N*-metiloctantioamida (MPHTA);

iii) dois derivados de tioglicolamida, *N,N'*-díciclohexil-*N,N'*-dimetiltioglicolamida (DMDCHTDGA) e *N,N'*-difetil-*N,N'*-dimetiltioglicolamida (DMDPHTDGA);

iv) dois derivados de tioglicolditioamida, *N,N'*-díciclohexil-*N,N'*-dimetiltioglicolditioamida (DMDCHTDGDTA) e *N,N'*-difetil-*N,N'*-dimetiltioglicolditioamida (DMDPHTDGDTA).

Os compostos das famílias ii) e iv) foram sintetizados pela primeira vez. Todos os compostos foram caracterizados com recurso a técnicas espectroscópicas, tais como a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^1H e ^{13}C RMN), cromatografia gasosa e líquida acoplada a espectrometria de massa (GC-MS e LC-MS) e, quando possível, determinou-se o respetivo ponto de fusão.

A segunda fase do projeto baseou-se na avaliação da capacidade extrativa dos compostos orgânicos sintetizados perante metais selecionados, tais como Ag(I), Pd(II), Pt(IV) e Rh(III) de soluções aquosas cloretadas ácidas.

Começou-se por reavaliar o método utilizado na apreciação da capacidade extrativa da DMDCHDTMA e da DMDPHDTMA em 1,2-dicloroetano (1,2-DCE) para a Ag(I). Comprovou-se a sua reprodutibilidade, assim como a elevada eficiência extrativa destes compostos perante a Ag(I). Em sequência, estes extratantes foram testados num diluente mais amigável ao ambiente, o

tolueno, para a recuperação de Ag(I), Pd(II), Pt(IV) e Rh(III) de soluções cloretadas acídicas. O método utilizado para a quantificação do conteúdo metálico nas soluções aquosas foi a espectroscopia de absorção atômica, EAA. Verificou-se que a substituição de 1,2- DCE por tolueno teve um efeito negativo na percentagem de extração/reextração de Ag(I) e dos PGMs.

Os derivados de tiodiglicolditioamida, DMDCHTDGDTA e DMDPHTDGDGA, mostraram-se bastante ineficientes para a extração dos metais selecionados nas condições experimentais adotadas.

Dos restantes compostos sintetizados, os estudos preliminares de extração dos metais selecionados, em soluções cloretadas acídicas, evidenciaram que apenas três apresentam capacidade extrativa adequada para o Pd(II), em detrimento dos outros metais, na gama de concentrações de HCl estudada: MCHTA, MPHTA e DMDCHTDGA. Neste sentido, realizaram-se estudos sistemáticos de extração de Pd(II) tendo como objetivo perceber as reações envolvidas no processo extrativo. De modo a comparar a eficácia dos três extratantes tentou-se aplicar idênticos procedimentos experimentais à extração/reextração de Pd(II) de soluções cloretadas acídicas.

Os parâmetros experimentais estudados com efeito no coeficiente de distribuição de Pd(II) foram: tempo necessário para o equilíbrio, concentração de extratante na fase orgânica, concentrações de ácido e de iões cloreto na fase aquosa. Outra abordagem que teve um papel determinante na clarificação do tipo de reação envolvida foram os estudos espectroscópicos, em que se analisaram os espectros de ^1H e ^{13}C RMN e ultravioleta-visível (UV-Vis) das fases orgânicas livres e carregadas com Pd(II). Para a DMDCHTDGA recorreu-se a outras técnicas complementares, tais como Raman e espectroscopia de infravermelho longínquo, FAR-IR. Através da determinação das densidades e de volumes molares dos extratantes em tolueno foi possível avaliar os tipos de interações extratante-diluyente e extratante-extratante, recolhendo-se informação relevante quanto à possibilidade de ocorrência de fenómenos de agregação por parte dos extratantes. A compilação dos dados para os três sistemas extrativos permitiu a proposta de reações de extração para o Pd(II), bem como da composição das espécies organometálicas em solução, apontando para complexos do tipo $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ para os derivados de tioamida e de $[\text{PdCl}_2\text{L}_2 \cdot (\sim 0.3 \text{ LH}^+\text{Cl}^-)]$ para a DMDCHTDGA (L = extratante).

Com relevância em termos hidrometalúrgicos, sob o ponto de vista de aplicabilidade prática, avaliou-se a capacidade de carregamento de Pd(II) pelos extratantes através do traçado de isotérmicas de equilíbrio de extração, tendo-se verificado que os derivados de tioamida apresentam uma maior capacidade de carga do que a DMDCHTDGA. Realizaram-se estudos de reutilização

das fases orgânicas por forma a avaliar a rentabilidade do processo e consequente estabilidade dos extratantes ao fim de vários ciclos de extração/reextração, tendo-se obtido resultados promissores para os três sistemas. Analisou-se a capacidade seletiva dos extratantes para o Pd(II) quando este íon metálico se encontra na presença de outros metais (Pt(IV), Rh(III), Fe(III) e Al(III)), usualmente existentes em soluções de lixiviação de recursos secundários. Foi possível verificar que a MPHTA é ligeiramente mais seletiva para o Pd(II) do que a MCHTA sendo, no entanto, menos eficiente. A DMDCHTDGA mostrou ser menos seletiva do que os derivados de tioamida. É de salientar que, para os estudos de seletividade, as fases aquosas antes e após extração foram analisadas por espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido, ICP-AES.

De modo a verificar a estabilidade dos derivados de tioamida em diferentes sistemas de diluentes, avaliou-se a capacidade extrativa destes compostos em diluentes comerciais utilizados na indústria hidrometalúrgica, tais como queroseno e *Shellsol*[®] D70. Realizaram-se estudos de reutilização das fases orgânicas, e verificou-se que ao fim de quatro ciclos de extração/reextração os dois compostos apresentaram uma ótima estabilidade e capacidade extrativa de Pd(II). Em termos gerais, a MCHTA e MPHTA mostraram algumas vantagens no processo extrativo de Pd(II) comparativamente à DMDCHTDGA.

A terceira fase deste projeto teve como finalidade a aplicação dos sistemas de extração líquido-líquido mais eficientes, previamente estabelecidos, para a recuperação de Pd(II) de soluções reais obtidas por lixiviação de um catalisador industrial em fim de vida útil, fornecido pela Repsol Polímeros, SA. Procedeu-se ao desenvolvimento de processos de lixiviação do referido catalisador, por forma a obter soluções reais o mais ricas possível em Pd(II) e com menores concentrações dos restantes metais existentes na composição do catalisador. Às melhores lixívias que se obtiveram aplicaram-se os esquemas de extração líquido-líquido para recuperar Pd(II) usando dois extratantes diferentes, MCHTA e DMDCHTDGA. Realizaram-se estudos de reutilização e de isotérmicas de equilíbrio de extração. Os dois compostos revelaram resultados bastante promissores sendo que, de um modo geral, a MCHTA apresentou algumas vantagens.

Palavras-chave: Amidas e diamidas com átomos de enxofre, PGMs, Pd(II), soluções de ácido clorídrico concentradas, extração líquido-líquido, catalisador industrial esgotado, lixiviação.

ABSTRACT

Precious and rare metals, particularly the platinum-group metals (PGMs), are nowadays increasingly used in several technological applications, being extensively utilized in the automobile and chemical industries, health, etc. The PGMs natural resources are currently quite limited; therefore, the recovery of these metals from anthropogenic sources by recycling techniques has been playing a determinant role. When such residues are treated by hydrometallurgy, liquid-liquid extraction can be an important step in the overall process.

The experimental investigation carried out in the present PhD thesis is divided in three large sections. Firstly, eight organic compounds belonging to four different families have been synthesized:

- i) two dithiomalonamide derivatives, *N,N'*-dicyclohexyl-*N,N'*-dimethyldithiomalonamide (DMDCHDTMA) and *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-dimethyldithiomalonamide (DMDPHDTMA);
- ii) two thioamide derivatives, *N*-cyclohexyl-*N*-methyloctanthioamide (MCHTA) and *N*-phenyl-*N*-methyloctanthioamide (MPHTA);
- iii) two thiodiglycolamide derivatives, *N,N'*-dicyclohexyl-*N,N'*-dimethylthiodiglycolamide (DMDCHTDGA) and *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-dimethylthiodiglycolamide (DMDPHTDGA);
- iv) two thiodiglycoldithioamide derivatives, *N,N'*-dicyclohexyl-*N,N'*-dimethylthiodiglycoldithioamide (DMDCHTDGDTA) and *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-dimethylthiodiglycoldithioamide (DMDPHTDGDTA).

The compounds from the families ii) and iv) were synthesized for the first time. All compounds were characterized by several spectroscopic techniques such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (^1H and ^{13}C NMR), gas and liquid chromatography coupled to mass spectroscopy (GC-MS and LC-MS) and, when applicable, the melting point was determined.

The second part of the PhD project focused on the assessment of the extractive capacity of all the organic compounds towards some selected metals, namely Ag(I), Pd(II), Pt(IV) and Rh(III), from acidic chloride solutions.

This task started by the re-appraisal of the method to assess the efficiency of DMDCHDTMA and DMDPHDTMA in 1,2-dichloroethane (1,2-DCE) toward Ag(I) extraction. The reproducibility of the method has been confirmed, as well as the high extraction adequacy shown by these two derivatives for Ag(I) recovery. The compounds were sequentially tested in a more

environmentally-friendly diluent, toluene, for the recovery of Ag(I), Pd(II), Pt(IV) and Rh(III) from concentrated chloride solutions. The quantification of the metallic content in the aqueous phases has been carried out by atomic absorption spectroscopy (AAS). It has been found that the replacement of 1,2-DCE by toluene has worsen the extraction/stripping percentages of Ag(I) and PGMs.

The thiodiglycoldithioamide derivatives, DMDCHTDGDTA and DMDPHTDGDTA, revealed a weak performance for the extraction of the selected metal ions under the adopted experimental conditions.

From the remaining synthesized compounds, the preliminary studies to assess the recovery patterns of the selected metals from the acidic chloride solutions evidenced that only three of them showed an adequate extractive capacity for Pd(II), to the detriment of the other tested metals, and within the range of the HCl concentrations considered: MCHTA, MPHTA and DMDCHTDGA. Accordingly, a systematic investigation devoted to understand the Pd(II) extraction reactions has been carried out. Attempts have been made to adopt identical experimental procedures to the study of the three compounds, in order to allow an easy comparison of their general performance towards Pd(II) extraction/stripping from the acidic chloride aqueous phases of interest.

The investigated experimental parameters affecting the Pd(II) distribution ratios were: the time necessary to attain equilibrium, the extractant concentrations in the organic phases, acid and chloride ion concentrations in the aqueous solutions. Another approach that has played a determinant role on the clarification of the involved reaction types were the spectroscopic studies, in which the analysis of the ^1H and ^{13}C NMR and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectra of free and Pd(II) loaded organic phases provided determinant information. Additional techniques, *e.g.*, Raman and far infrared spectroscopies (FAR-IR) were also used to collect data for DMDCHTDGA. Through the determination of densities and molar volumes of the extractants in toluene, the evaluation of the extractant-diluent and extractant-extractant interactions has been performed, to check out the possibility of aggregation between the extractant molecules. The compilation of the overall data for the three extraction systems allowed proposals for the extraction reactions involving Pd(II), as well as for the composition of the corresponding organometallic species in solution, pointing out to complexes of the type $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ for the thioamide derivatives and $[\text{PdCl}_2\text{L}_2 \cdot (\sim 0.3 \text{ LH}^+\text{Cl}^-)]$ for DMDCHTDGA (L = extractant).

With practical relevance in hydrometallurgy, the Pd(II) loading capacities shown by the three extractants have been assessed, namely through the plot of the equilibrium extraction isotherms; it was found that thioamides revealed better loading profiles than DMDCHTDGA. Reutilization

studies of the organic phases have also been performed, to check out the profitability of the processes and the consequent stability of the solvents containing the extractants after several extraction/stripping cycles, the results being all promising for the three systems. The selectivity patterns of the extractants towards Pd(II) recovery when other metals coexist in solution (Pt(IV), Rh(III), Fe(III) and Al(III)) were also appraised. The metals selected are the most usual in the leaching solutions of secondary resources. It was found that MPHTA is slightly more selective for Pd(II) recovery than MCHTA, although less efficient. DMDCHTDGA revealed to be less selective than the thioamide derivatives. It should be mentioned that the aqueous phases involved in the selectivity studies were all analyzed by inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy, ICP-AES.

The stability of the thioamide derivatives in commercial diluents often used in the hydrometallurgical industry, *e.g.*, kerosene and *Shellsol*[®] D70, has been evaluated as well. Essays involving the reutilization of the organic phases were performed, denoting that the two compounds exhibit excellent stabilities and recovery capacities towards Pd(II). MCHTA and MPHTA generally revealed some advantages over DMDCHTDGA in the Pd(II) recovery processes.

The third section of this PhD project aimed to apply the most efficient liquid-liquid systems, previously established, to the Pd(II) recovery from real solutions obtained from the leaching of a spent industrial catalyst, gently offered by Repsol Polímeros, SA. Several processes for the leaching of the catalyst were developed, with the aim of producing solutions with the highest possible Pd(II) content and simultaneously with the lowest concentrations of the other metals existing in the catalyst composition. The “best” leaches were subject to liquid-liquid extraction schemes to recover Pd(II), namely involving MCHTA and DMDCHTDGA. Reutilization and equilibrium extraction isotherms data were achieved. The two compounds led to rather promising results, however, MCHTA showed some advantages.

Keywords: Amide and diamide derivatives with sulfur atoms, PGMs, Pd(II), concentrated chloride aqueous solutions, liquid-liquid extraction, spent industrial catalyst, leaching.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS	i
OBJETIVOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	ix
ÍNDICE GERAL	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
ÍNDICE DE TABELAS	xxv
ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xxvii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Enquadramento e divulgação	3
1.2 Revisão da literatura	7
1.2.1 Extração líquido-líquido na hidrometalurgia – origem e evolução	7
1.2.2 Princípios básicos da extração líquido-líquido	7
1.2.2.1 Constituintes da fase orgânica	10
1.2.3 Especificação de PGMs em meios cloretados acídicos e as reações de extração associadas	12
1.2.4 Produção mundial dos PGMs e suas aplicações	14
1.2.5 Extração por solventes na recuperação de PGMs de fontes secundárias	19
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
2.1 Reagentes e equipamentos	27
2.2 Origem e características das amostras de catalisador industrial esgotado	29
2.2.1 Equipamentos utilizados no processo de fragmentação e lixiviação	29
2.3 Síntese e caracterização de compostos	31
2.3.1 Derivados de malonamida e ditiomaltonamida <i>N,N,N',N'</i> -tetraalquilsubstituídos	31
2.3.2 Derivados de <i>N,N</i> -dialquiltioamida	31
2.3.2.1 <i>N</i> -fenil- <i>N</i> -metiloctantioamida (MPHTA)	31
2.3.2.2 <i>N</i> -ciclohexil- <i>N</i> -metiloctantioamida (MCHTA)	32
2.3.3 Derivados de tiodiglicolamida e tiodiglicolditioamida <i>N,N,N',N'</i> -tetraalquilsubstituídos	33
2.3.3.1 <i>N,N'</i> -difetil- <i>N,N'</i> -dimetiltiodiglicolditioamida (DMDPHTDGDTA)	33
2.3.3.2 <i>N,N'</i> -diciclohexil- <i>N,N'</i> -dimetiltiodiglicolditioamida (DMDCHTDGDTA)	34
2.4 Estudos de extração/reextração	35

2.4.1	Derivados de <i>N,N,N',N'</i> -tetraalquilditiomalonamida -----	36
2.4.2	Derivados de <i>N,N,N',N'</i> -tetraalquiltiodiglicolditioamida-----	37
2.4.3	Derivados de <i>N,N</i> -dialquiltioamida -----	38
•	Extração de Paládio(II) -----	38
2.4.3.1	Determinação do tempo necessário para os sistemas atingirem o equilíbrio-----	38
2.4.3.2	Reextração -----	39
2.4.3.3	Reações de extração-----	39
2.4.3.3.1	Efeito da concentração do extratante na fase orgânica -----	40
2.4.3.3.2	Efeito da concentração de ácido na fase aquosa -----	40
2.4.3.3.3	Efeito da concentração em íões cloreto na fase aquosa-----	40
2.4.3.3.4	Estudos espectroscópicos-----	40
2.4.3.3.5	Determinação de densidades de soluções e de volumes molares dos extratantes -	41
2.4.3.4	Isotérmicas de equilíbrio de extração -----	44
2.4.3.5	Reutilização das fases orgânicas -----	44
2.4.3.6	Seletividade para o Pd(II) -----	45
2.4.3.7	Extração com outros diluentes-----	45
2.4.4	Derivado de <i>N,N,N',N'</i> -tetraalquiltiodiglicolamida -----	46
•	Extração de Paládio(II) -----	46
2.4.4.1	Determinação do tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio -----	47
2.4.4.2	Reações de extração-----	47
2.4.4.2.1	Efeito da concentração do extratante na fase orgânica -----	47
2.4.4.2.2	Efeito da concentração de ácido na fase aquosa -----	47
2.4.4.2.3	Efeito da concentração em íões cloreto na fase aquosa-----	47
2.4.4.2.4	Estudos espectroscópicos-----	47
2.4.4.2.5	Determinação de densidades de soluções e de volumes molares do extratante ---	48
2.4.4.3	Isotérmicas de equilíbrio de extração -----	48
2.4.4.4	Reutilização das fases orgânicas -----	49
2.4.4.5	Seletividade para o Pd(II) -----	49
2.5	Tratamento hidrometalúrgico de um catalisador industrial esgotado -----	49
2.5.1	Lixiviação do catalisador industrial esgotado -----	50
2.5.2	Análise química elementar -----	50
2.5.3	Ensaio de lixiviação-----	51
2.5.4	Recuperação de Pd(II) por extração líquido-líquido-----	55
2.5.4.1	<i>N</i> -ciclohexil- <i>N</i> -metiloctantioamida (MCHTA)-----	55

2.5.4.2	<i>N,N'</i> -díciclohexil- <i>N,N'</i> -dimetiltiodiglicolamida (DMDCHTDGA)	56
3.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	59
3.1	Síntese e caracterização dos compostos	61
3.1.1	Derivados de <i>N,N,N'</i> -tetraalquilditiomalonamida	61
3.1.2	Derivados de <i>N,N</i> -dialquiltioamida	61
3.1.2.1	<i>N</i> -fenil- <i>N</i> -metiloctantioamida (MPHTA)	61
3.1.2.2	<i>N</i> -ciclohexil- <i>N</i> -metiloctantioamida (MCHTA)	64
3.1.3	Derivados de <i>N,N,N'</i> -tetraalquiltiodiglicolamida	66
3.1.4	Derivados de <i>N,N,N'</i> -tetraalquiltiodiglicolditioamida	66
3.1.4.1	<i>N,N'</i> -difetil- <i>N,N'</i> -dimetiltiodiglicolditioamida (DMDPHTDGDTA)	66
3.1.4.2	<i>N,N'</i> -díciclohexil- <i>N,N'</i> -dimetiltiodiglicolditioamida (DMDCHTDGDTA)	68
3.2	Estudos de extração/reextração	69
3.2.1	Derivados de <i>N,N,N'</i> -tetraalquilditiomalonamida	69
3.2.2	Derivados de <i>N,N,N'</i> -tetraalquiltiodiglicolditioamida	71
3.2.3	Derivados de <i>N,N</i> -dialquiltioamida	72
•	Extração de Paládio(II)	73
3.2.3.1	Determinação do tempo necessário para os sistemas atingirem o equilíbrio	73
3.2.3.2	Reextração	74
3.2.3.3	Reações de extração	75
3.2.3.3.1	Efeito da concentração do extratante na fase orgânica	75
3.2.3.3.2	Efeito da concentração de ácido na fase aquosa	79
3.2.3.3.3	Efeito da concentração em íons cloreto na fase aquosa	79
3.2.3.3.4	Estudos espectroscópicos	81
3.2.3.3.5	Determinação de densidades de soluções e de volumes molares dos extratantes	87
3.2.3.4	Isotérmicas de equilíbrio de extração	94
3.2.3.5	Reutilização das fases orgânicas	96
3.2.3.6	Seletividade para o Pd(II)	100
3.2.3.7	Extração com outros diluentes	104
3.2.4	Derivado de <i>N,N,N'</i> -tetraalquiltiodiglicolamida	106
•	Extração de Paládio(II)	107
3.2.4.1	Estudos preliminares	107
3.2.4.2	Determinação do tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio	109

3.2.4.3	Reações de extração	111
3.2.4.3.1	Efeito da concentração do extratante na fase orgânica	111
3.2.4.3.2	Efeito da concentração de ácido na fase aquosa	112
3.2.4.3.3	Efeito da concentração em íões cloreto na fase aquosa	113
3.2.4.3.4	Estudos espectroscópicos	115
3.2.4.3.5	Determinação de densidades de soluções e de volumes molares do extratante	123
3.2.4.4	Isotérmica de equilíbrio de extração	126
3.2.4.5	Reutilização das fases orgânicas	127
3.2.4.6	Seletividade para o Pd(II)	128
3.3	Tratamento hidrometalúrgico de um catalisador industrial esgotado	131
3.3.1	Ensaios de lixiviação	132
3.3.2	Recuperação de paládio por extração líquido-líquido	140
3.3.2.1	<i>N</i> -ciclohexil- <i>N</i> -metiloctantioamida (MCHTA)	140
3.3.2.1.1	Isotérmicas de equilíbrio de extração	140
3.3.2.1.2	Reutilização das fases orgânicas	143
3.3.2.2	<i>N,N'</i> -díciclohexil- <i>N,N'</i> -dimetiltiodiglicolamida (DMDCHTDGA)	146
3.3.2.2.1	Isotérmicas de equilíbrio de extração	146
3.3.2.2.2	Reutilização das fases orgânicas	148
4.	CONCLUSÕES e ESTUDOS FUTUROS	151
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159
6.	ANEXOS	A
	ANEXO A - Síntese e caracterização dos compostos	C
	Espectros da MPHTA	E
	Espectros da MCHTA	I
	Espectros da DMDPHTDGDGA	P
	Espectros da DMDCHTDGDGA	T
	ANEXO B - Estudos de extração/reextração	W
	Derivados de <i>N,N,N',N'</i> -tetraalquilditiomalonamida	Y
	Derivados de <i>N,N,N',N'</i> -tetraalquiltiodiglicolditiomida	BB
	Derivados de <i>N,N</i> -dialquiltioamida	CC
	ANEXO C - Densidades de soluções e volumes molares dos extratantes	EE
	ANEXO D-Tratamento hidrometalúrgico de um catalisador industrial esgotado	KK
	ANEXO E - Recuperação de Pd(II) do catalisador industrial esgotado	QQ
	Extração de Pd(II) do catalisador esgotado pela MCHTA	SS

Extração de Pd do catalisador esgotado pela DMDCHTDGA ----- UU

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.2.2-A: Esquema geral de extração por solventes adaptado à hidrometalurgia[9].....	10
Figura 1.2.4-A: Procura de paládio por aplicação[44] em diferentes zonas do globo.	15
Figura 1.2.4-B: Procura de platina por aplicação[44] em diferentes zonas do globo.	16
Figura 1.2.4-C: Procura de ródio por ramo de atividade[44].....	16
Figura 1.2.4-D: Procura de PGMs nas diversas áreas de atividade[44] em 2013.	17
Figura 1.2.5-A: i) Extratantes que não foram sintetizados pela 1ª vez; ii) Extratantes sintetizados e caracterizados pela 1ª vez.....	22
Figura 2.2-A: Catalisador industrial esgotado: aspeto original em esferas, e em pó após moagem.	29
Figura 2.2.1-A: Dispositivos reacionais utilizados no processo de lixiviação.	30
Figura 3.1.1-A: Esquema geral de síntese dos derivados de ditiomalonamida.	61
Figura 3.1.2.1-A: Esquema reacional de síntese da MPHTA (7).....	61
Figura 3.1.2.1-B: Esquema geral das atribuições de composição de alguns iões fragmento da MPHTA.	63
Figura 3.1.2.2-A: Esquema reacional de síntese da MCHTA (9).	64
Figura 3.1.2.2-B: Híbridos de ressonância.	64
Figura 3.1.2.2-C: Conformação <i>syn</i> , grupo ciclohexilo do mesmo lado que o átomo de enxofre.	65
Figura 3.1.2.2-D: Conformação <i>anti</i> , grupo ciclohexilo do lado oposto ao átomo de enxofre.	65
Figura 3.1.3-A: Esquema geral de síntese para obtenção dos derivados de tiodiglicolamida.....	66
Figura 3.1.4.1-A: Esquema reacional de síntese da DMDPHTDGDTA (14).	67
Figura 3.1.4.2-A: Esquema reacional de síntese da DMDCHTDGDTA (15).	68
Figura 3.2.3.1-A: Representação gráfica da %E de Pd(II) em função do tempo de contacto para os dois extratantes, 0,03M em tolueno (100mg/L Pd(II) em 1,5M HCl, A/O=1, 900-1100rpm, temperatura ambiente). (O desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).	73
Figura 3.2.3.1-B: Representação gráfica da %E de Pd(II) em função do tempo de contacto para os dois extratantes, 0,03M em tolueno (100mg/L Pd(II) em 4,5M HCl, A/O=1, 900-1100rpm, temperatura ambiente). (O desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).	74

Figura 3.2.3.3.1-A: Representação gráfica do $\log D$ vs $\log [\text{MPHTA}]_{\text{inicial}}$ (100mg/L de Pd(II) em HCl 1,5M e 4,5M, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min).	76
Figura 3.2.3.3.1-B: Representação gráfica do $\log D$ vs $\log [\text{MCHTA}]_{\text{inicial}}$ (100mg/L de Pd(II) em HCl 1,5M e 4,5M, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min).	77
Figura 3.2.3.3.1-C: Representação gráfica da concentração molar inicial da MPHTA vs concentração molar de Pd(II) extraído (100mg/L de Pd(II) em HCl 1,5M e 4,5M, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min).	78
Figura 3.2.3.3.1-D: Representação gráfica da concentração molar inicial da MCHTA vs concentração molar de Pd(II) extraído (100mg/L de Pd(II) em HCl 1,5M e 4,5M, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min).	78
 Figura 3.2.3.3.2-A: Representação gráfica do $\log D$ Pd(II) vs $\log [\text{H}^+]$ para a MCHTA, para uma concentração total em Cl^- de 4,5M (100mg/L de Pd(II), A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min).	79
 Figura 3.2.3.3.3-A: Representação gráfica do $\log D$ de Pd(II) vs $\log [\text{Cl}^-]$ para os dois extratantes (A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min).	80
 Figura 3.2.3.3.4-A: Espectros de ^1H RMN da MPHTA inicial (i) e após contacto com HCl 4,5M (ii) e 8,0M (iii). (MPHTA 0,03M em tolueno, HCl 4,5M e 8,0M, temperatura ambiente, A/O=1, 900-1100rpm, 30min).	82
Figura 3.2.3.3.4-B: Espectros de ^1H (iv) e ^{13}C (v) RMN da MPHTA carregada com Pd(II) após isotérmica.	84
Figura 3.2.3.3.4-C: Espectros de UV-Vis da MCHTA 0,03M em tolueno na ausência de Pd(II) (branco: tolueno) e MCHTA carregada com Pd(II) de HCl 1,5M e 4,5M (branco: MCHTA em tolueno).	86
Figura 3.2.3.3.4-D: Espectros de UV-Vis da MPHTA 0,03M em tolueno na ausência de Pd(II) (branco: tolueno) e MPHTA carregada com Pd(II) de HCl 1,5M e 4,5M (branco: MPHTA em tolueno).	87
 Figura 3.2.3.3.5-A: Representação gráfica do volume molar da solução em função da fração molar do extratante, MPHTA.	89
Figura 3.2.3.3.5-B: Representação gráfica do volume molar aparente em função da molalidade para a MPHTA.	90
Figura 3.2.3.3.5-C: Representação gráfica do volume molar da solução em função da fração molar do extratante, MCHTA.	91
Figura 3.2.3.3.5-D: Representação gráfica do volume molar aparente em função da molalidade para a MCHTA.	91
 Figura 3.2.3.4-A: Isotérmicas de equilíbrio de extração para os dois extratantes (100 ou 200mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, MPHTA 0,03M ou MCHTA 0,033M em tolueno, A/O=2 e 3, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min). (O desvio padrão é de $\pm 5\%$).	95
 Figura 3.2.3.5-A: Representação gráfica de D Pd(II) vs o número de ciclos realizados (MPHTA 0,03M tolueno, 100mg/L de Pd(II) em HCl 1,5M, tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min) (o desvio padrão é de $\pm 5\%$).	97
Figura 3.2.3.5-B: Representação gráfica de D Pd(II) vs o número de ciclos realizados (MPHTA 0,03M tolueno, 100mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min) (o desvio padrão é de $\pm 5\%$).	98

Figura 3.2.3.5-C: Representação gráfica de D Pd(II) vs número de ciclos realizados (MCHTA 0,03M tolueno, 100mg/L de Pd(II) em HCl 1,5M, tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min) (o desvio padrão é de $\pm 5\%$).....	99
Figura 3.2.3.5-D: Representação gráfica de D Pd(II) vs número de ciclos realizados (MCHTA 0,03M tolueno, 100mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min) (o desvio padrão é de $\pm 5\%$).....	100
Figura 3.2.3.6-A: Avaliação da seletividade da MPHTA 0,03M em tolueno para o Pd(II) na presença simultânea de outros metais em HCl 4,0M e 6,0M (A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min). (Desvio padrão $\pm 5\%$).	101
Figura 3.2.3.6-B: Avaliação da seletividade da MCHTA 0,03M em tolueno para o Pd(II) na presença simultânea de outros metais em HCl 4,0 e 6,0M (A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min). (Desvio padrão $\pm 5\%$).	103
Figura 3.2.3.7-A: Representação gráfica de D Pd(II) vs o número de ciclos realizados (MPHTA 0,03M em Shellsol® D70 com 10% decanol, 100mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min) (Desvio padrão é de $\pm 5\%$).	105
Figura 3.2.3.7-B: Representação gráfica de D Pd(II) vs número de ciclos realizados (MCHTA 0,03M em queroseno com 10% decanol (v/v), 100mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min) (Desvio padrão é de $\pm 5\%$).	106
Figura 3.2.4.1-A: Representação gráfica de $\log D$ Pd(II) vs variação da concentração de HCl (100mg/L de Pd(II) em HCl 0,5M a 7,5M, DMDCHTDGA 0,02M em tolueno, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min). (Desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).	108
Figura 3.2.4.2-A: Representação gráfica da %E de Pd(II) vs tempo de contacto para a DMDCHTDGA 0,02M em tolueno (100mg/L Pd(II) em 1,5M e 4,5M HCl, A/O=1, 900-1100rpm, temperatura ambiente). (Desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).	110
Figura 3.2.4.3.1-A: Representação gráfica do $\log D$ Pd(II) vs $\log [DMDCHTDGA]_{\text{inicial}}$ (100mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 15min) (Desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).	111
Figura 3.2.4.3.1-B: Representação gráfica do $\log D$ Pd(II) vs $\log [DMDCHTDGA]_{\text{equilíbrio}}$ (100mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 15min). (Desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).....	112
Figura 3.2.4.3.2-A: Representação gráfica do $\log D$ Pd(II) vs $\log [H^+]$ para a DMDCHTDGA 0,004M em tolueno, para uma concentração total em Cl^- de 4,5M (100mg/L de Pd(II), A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 15min). (Desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).	113
Figura 3.2.4.3.3-A: Representação gráfica do $\log D$ Pd(II) vs $\log [Cl^-]$ para a DMDCHTDGA 0,004M em tolueno (100mg/L de Pd(II), A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 15min). (Desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).....	114

Figura 3.2.4.3.4-A: Espectros de ^1H RMN da DMDCHTDGA inicial (i) e após contacto com HCl 4,5M (ii) e 8,0M (iii). (DMDCHTDGA 0,004M em tolueno, HCl 4,5M e 8,0M, temperatura ambiente, A/O=1, 900-1100rpm, 15min).....	116
Figura 3.2.4.3.4-B: Espectros de ^1H (iv) e ^{13}C (v) RMN da DMDCHTDGA carregada com Pd(II); Espectro ^{13}C (vi) RMN da DMDCHTDGA livre após síntese.....	118
Figura 3.2.4.3.4-C: Espectro de Raman (região longínqua) da DMDCHTDGA livre e após isotérmica com Pd(II) (DMDCHTDGA 0,02M, Pd(II) 0,008M).	120
Figura 3.2.4.3.4-D: Espectro de Raman (região do grupo carbonilo) da DMDCHTDGA livre e após isotérmica com Pd(II) (DMDCHTDGA 0,02M, Pd(II) 0,008M).....	121
Figura 3.2.4.3.4-E: Espectro de Raman (região dos grupos tioéter) da DMDCHTDGA livre e após isotérmica com Pd(II) (DMDCHTDGA 0,02M, Pd(II) 0,008M).	122
Figura 3.2.4.3.4-F: Espectros de UV-Vis da DMDCHTDGA 0,004M em tolueno na ausência de Pd(II) (branco: tolueno) e DMDCHTDGA carregada com Pd(II) de HCl 1,5M e 4,5M (branco: DMDCHTDGA em tolueno).....	123

Figura 3.2.4.3.5-A: Representação gráfica do volume molar das soluções em função da fração molar de DMDCHTDGA.....	124
Figura 3.2.4.3.5-B: Representação gráfica do volume molar aparente em função da molalidade para a DMDCHTDGA.....	125

Figura 3.2.4.4-A: Isotérmica de equilíbrio de extração para a DMDCHTDGA 0,02M em tolueno (300mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 15min). (Desvio padrão $\pm 5\%$). ..	127
--	-----

Figura 3.2.4.5-A: Representação gráfica de D Pd(II) vs o número de ciclos realizados para a DMDCHTDGA 0,02M em tolueno (100mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 15min) (Desvio padrão associado às %E $\pm 5\%$).	128
---	-----

Figura 3.2.4.6-A: Avaliação da seletividade da DMDCHTDGA 0,03M em tolueno para o Pd(II) na presença simultânea de outros metais em HCl 4,0 e 6,0M (A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 15min). (Desvio padrão $\pm 5\%$).	129
--	-----

Figura 3.3.1-A: Percentagens de lixiviação de Pd(II) e Al(III) a 80°C, ao fim de 10min de tempo de reação (Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 0,2\text{mg/L}$; [Al(III)]= $\pm 0,3\text{g/L}$).	133
Figura 3.3.1-B: Percentagens de lixiviação de Pd(II) e Al(III) a 40, 60 e 95°C, ao fim de 10min de tempo de reação. (Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 0,2\text{mg/L}$; [Al(III)]= $\pm 0,3\text{g/L}$).	134
Figura 3.3.1-C: Percentagens de lixiviação de Pd(II) e Al(III) a 80°C, ao fim de 1h de tempo de reação (Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 0,2\text{mg/L}$; [Al(III)]= $\pm 0,3\text{g/L}$).	135
Figura 3.3.1-D: Percentagens de lixiviação de Pd(II) e Al(III) a 40, 60 e 95°C, ao fim de 1h de tempo de reação. (Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 0,2\text{mg/L}$; [Al(III)]= $\pm 0,3\text{g/L}$).	136
Figura 3.3.1-E: Percentagens de lixiviação de Pd(II) e Al(III) ao fim de 10min de tempo de reação (Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 0,2\text{mg/L}$; [Al(III)]= $\pm 0,3\text{g/L}$).	137
Figura 3.3.1-F: Percentagens de lixiviação de Pd(II) e Al(III) ao fim de 1h de tempo de reação (Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 0,2\text{mg/L}$; [Al(III)]= $\pm 0,3\text{g/L}$).	138

Figura 3.3.2.1.1-A: Isotérmica de equilíbrio de extração para a MCHTA 0,03M em tolueno para as lixívias L10 e L14 e MCHTA 0,03M em tolueno com 5% decanol para a lixívia L10 (A/O=3, temperatura ambiente, 1100rpm, 30min). (Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 1,0\text{mg/L}$).	141
--	-----

Figura 3.3.2.1.2-A: Representação gráfica de D de Pd vs número de ciclos realizados (MCHTA 0,03M em tolueno, lixívia **L10** - 57mg/L de Pd(II), 0,8mg/L de Cr(III) e 15760mg/L de Al(III), tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 1100rpm, E/REE 30min). (o desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).
.....143

Figura 3.3.2.1.2-B: Representação gráfica de D de Pd(II) vs número de ciclos realizados (MCHTA 0,03M tolueno, lixívia **L14** - 54mg/L de Pd(II), 1,0mg/L de Cr(III) e 3539mg/L de Al(III), tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 1100rpm, E/REE 30min). (o desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).
.....144

Figura 3.3.2.1.2-C: Representação gráfica de D de Pd(II) vs número de ciclos realizados (MCHTA 0,03M tolueno, lixívia **L15** - 53,00mg/L de Pd(II), 0,09mg/L de Cr(III) e 2889mg/L de Al(III), tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 1100rpm, E/REE 30min) (o desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).
.....145

Figura 3.3.2.2.1-A: Isotérmica de equilíbrio de extração para a DMDCHTDGA 0,02M em tolueno para as lixívias L10 e L14 (A/O=3, temperatura ambiente, 1100rpm, 15min). (Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 1,0$ mg/L).
.....146

Figura 3.3.2.2.2-A: Representação gráfica de D de Pd(II) vs número de ciclos realizados (DMDCHTDGA 0,02M tolueno, lixívia **L10** - 57mg/L de Pd(II), 0,8mg/L de Cr(III) e 15760mg/L de Al(III), tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 1100rpm, E 15min e REE 30min) (O desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).
.....148

Figura 3.3.2.2.2-B: Representação gráfica de D de Pd(II) vs número de ciclos realizados (DMDCHTDGA 0,02M tolueno, lixívia **L14** - 54mg/L de Pd(II), 1,0mg/L de Cr(III) e 3539mg/L de Al(III), tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 1100rpm, E 15min e REE 30min). (O desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).
.....149

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.2.3-A: Clorocomplexos predominantes de PGMs em soluções aquosas cloretadas[12,16–18]...12

Tabela 2.5.3-A: Parâmetros investigados ao longo do processo da lixiviação e sua sistematização na 1ª série de ensaios.52

Tabela 2.5.3-B: Parâmetros investigados ao longo do processo da lixiviação e sua sistematização na 2ª série de ensaios.54

Tabela 2.5.3-C: Condições experimentais do ensaio de lixiviação L15.54

Tabela 3.2.3.2-A: Diferentes agentes de reextração testados para recuperar Pd(II) de fases orgânicas carregadas de MPHTA e MCHTA.....75

Tabela 3.2.3.3.5-A: Densidade determinada para o tolueno puro e sua comparação com os valores da literatura.92

Tabela 3.2.3.3.5-B: Valores obtidos com base no tratamento dos dados das figuras 3.2.3.3.5-A a D.92

Tabela 3.2.3.4-A: Resultados de reextração de Pd(II) dos extratos orgânicos obtidos após as isotérmicas de equilíbrio de extração envolvendo a MPHTA e MCHTA.....95

Tabela 3.2.4.1-A: Diferentes agentes de reextração testados para recuperar Pd(II) da DMDCHTDGA após extração. (A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min). (Desvio padrão associado às %REE é de $\pm 5\%$).109

Tabela 3.2.4.3.5-A: Densidade determinada para o tolueno puro e sua comparação com os valores da literatura.124

Tabela 3.2.4.3.5-B: Valores obtidos com base no tratamento dos dados das figuras 3.2.4.3-A e B.125

Tabela 3.3-A: Teor de referência (em média) de cada metal no catalisador esgotado após análise química elementar.131

Tabela 3.3.1-A: Comparação dos dois melhores sistemas de lixiviação observados.139

Tabela 3.3.1-B: Resultados de lixiviação para o sistema L15 após 15min de tempo de reação.140

Tabela 3.3.2.1.1-A: Resultados de reextração de Pd(II) e Al(III) das fases orgânicas obtidas após as isotérmicas de equilíbrio de extração envolvendo a MCHTA e as lixívias L10 e L14 (A/O=3, temperatura ambiente, 1100rpm, 30min).142

Tabela 3.3.2.2.1-A: Resultados de reextração de Pd(II) e Al(III) das fases orgânicas obtidas após as isotérmicas de equilíbrio de extração, envolvendo a DMDCHTDGA e as lixívias L10 e L14 (A/O=3, temperatura ambiente, 1100rpm, 30min).147

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A/O - Razão de volumes fase aquosa/fase orgânica

AcOEt - Acetato de etilo

APT - *Attached proton test*

Ar – Grupo arilo

Calc. - Calcinação

c.c.f - Cromatografia em camada fina

^{13}C RMN - Espetroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono

D - Coeficiente de distribuição

d - Dupleto (RMN)

1,2-DCE - 1,2-Dicloroetano

δ - Desvio químico (RMN)

δ -IR - Banda de deformação no espectro de infravermelho

DEPT - *Distortionless enhancement by polarization transfer*

DMDCHDTMA - *N,N'*-díciclohexil-*N,N'*-dimetilditiomalonamida

DMDPHDTMA - *N,N'*-difenil-*N,N'*-dimetilditiomalonamida

DMDCHTDGA - *N,N'*-díciclohexil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolamida

DMDPHTDGA - *N,N'*-difenil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolamida

DMDCHTDGDTA - *N,N'*-díciclohexil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolditioamida

DMDPHTDGDTA - *N,N'*-difenil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolditioamida

DMDBTDGA - *N,N'*-dibutil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolamida

E; %E - Extração; Percentagem de extração

EAA - Espectrofotometria de absorção atômica

ESI-MS – Espectrometria de massa com ionização por eletrospray

η - Rendimento

FAR-IR – Espetroscopia de infravermelho longínquo

FTIR - Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GC-MS - Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

Gran. - Granulometria

h - Hora

^1H RMN - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton

HMBC - *Heteronuclear multiple-bond correlation spectroscopy*

HMQC - *Heteronuclear multiple-quantum correlation spectroscopy*

ICP-AES - Espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido

ISEC - *International solvent extraction conference/community*

k - Constante força do oscilador

λ - Comprimento de onda

LC-MS - Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa

L/S - Razão líquido-sólido

log - Logaritmo

M - Molar; Massa do oscilador

m - Molal

m_A - Massa de solvente

m_B - Massa de soluto

M_B - Massa molar do soluto

min - Minuto

mp - Multiplete (RMN)

MCHTA - *N*-ciclohexil-*N*-metiloctantioamida

MPHTA - *N*-fenil-*N*-metiloctantioamida

m/z - Razão massa/carga

ν -IR - Banda de elongação no espectro de infravermelho

n_{total} - Número total de moles em solução

NOESY - *Nuclear overhauser effect spectroscopy*

Oxid. - Oxidante

PGMs - Metais do grupo da platina

p.f. - Ponto de fusão

Ph – Grupo fenilo

ppm - Partes por milhão

quin - Quinteto (RMN)

REE; %REE - Reextração, Percentagem de reextração

ρ - Densidade

rpm - Rotações por minuto

s - Singleto (RMN)

σ - Desvio padrão

T - Temperatura

T - Tripleto (RMN)

t - Tempo

τ - Período de oscilação do densímetro

TMS - Tetrametilsilano

UV-Vis - Ultravioleta-visível

V - Volume interno da célula oca em forma de U

\bar{V} - Volume molar da solução

Vel. Agit. - Velocidade de agitação

$V_{\emptyset,B}$ - Volume molar aparente do soluto

\bar{V}_B^∞ - Volume molar aparente do soluto a diluição infinita

$V_B^{E,\infty}$ - Volume molar de excesso a diluição infinita

V_B^0 - Volume molar do soluto

v/v - Volume por volume

X_B - Fração molar do soluto

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento e divulgação

O projeto de Doutorado surgiu na sequência de investigação desenvolvida no âmbito do Mestrado em Química realizado pelo agora doutorando Osvaldo Ortet, sob orientação da Professora Doutora Ana Paula Paiva. Com a conclusão do Mestrado foi possível publicar os resultados numa revista internacional com arbitragem[1], assim como apresentá-los no VIII Encontro Nacional de Química Orgânica, em Aveiro[2]. Com a execução do trabalho do Mestrado foi possível verificar que o mesmo tinha “pernas” para andar e dar passos firmes para uma investigação a um nível mais avançado, assim como abraçar o desafio de alargar o objetivo da investigação nesta área da Química.

Tendo por base o trabalho do Mestrado, exploraram-se novas experiências e implementaram-se metodologias de investigação inovadoras.

Durante a evolução do projeto de Doutorado foi possível publicar os resultados de investigação obtidos em revistas internacionais com arbitragem, e apresentá-los em vários congressos nacionais e internacionais, enumerados a seguir.

✓ **Revistas internacionais com arbitragem – 5:**

Osvaldo Ortet, M. Soledade C.S. Santos, Ana Paula Paiva; *Palladium(II) and N,N'-dimethyl-N,N'-dicyclohexylthiodiglycolamide – The Extracted Species from Concentrated Chloride Solutions*; Separation and Purification Technology (Aceite para publicação).

Osvaldo Ortet, M. Soledade C.S. Santos, Ana Paula Paiva; *Palladium(II) Extraction from Concentrated Chloride Media – Reactions Involving Thioamide Derivatives*; Separation Science and Technology 51 (2016) 1461-1471.

Ana Paula Paiva, Mário E. Martins, Osvaldo Ortet; *Palladium(II) Recovery from Hydrochloric Acid Solutions by N,N'-dimethyl-N,N'-dibutylthiodiglycolamide*; Metals 5 (2015) 2303-2315.

Osvaldo Ortet, Ana Paula Paiva; *Liquid-Liquid Extraction of Palladium(II) from Chloride Media by N,N'-dimethyl-N,N'-dicyclohexylthiodiglycolamide*; Separation and Purification Technology 156 (2015) 363-368.

Osvaldo Ortet, Ana Paula Paiva; *Development of Tertiary Thioamide Derivatives to Recover Palladium(II) from Simulated Complex Chloride Solutions*; Hydrometallurgy 151 (2015) 33-41.

✓ **“Proceedings” de conferência internacional – 1:**

A. P. Paiva, O. Ortet; *Solvent Extraction of Palladium from Hydrochloric Acid Media by N,N-disubstituted Thioamides*; Proceedings of the International Solvent Extraction Conference - ISEC 2014 (editores DECHEMA e.V.) Würzburg Alemanha (2014) 820-825.

✓ **Capítulos em livros – 2:**

Ana Paula Paiva, Osvaldo Ortet; *Synthesis and Characterization of N-cyclohexyl-N-methyloctanamide*; Comprehensive Organic Chemistry Experiments for the Laboratory Classroom (COCELC), Editores C.A.M. Afonso, N.R. Candeias, D.P. Simão, A.F. Trindade, J.A.S. Coelho, B. Tan, R. Franzén, Royal Society of Chemistry (2016) (Em impressão).

Ana Paula Paiva, Osvaldo Ortet; *Synthesis and Characterization of N,N'-dicyclohexyl-N,N'-dimethyl-propan-1,3-diamide*; Comprehensive Organic Chemistry Experiments for the Laboratory Classroom (COCELC), Editores C.A.M. Afonso, N.R. Candeias, D.P. Simão, A.F. Trindade, J.A.S. Coelho, B. Tan, R. Franzén, Royal Society of Chemistry (2016) (Em impressão).

✓ **Comunicações orais em conferências nacionais – 3:**

O. Ortet, A. P. Paiva, C. Nogueira; *Recovery of Palladium from a Spent Industrial Catalyst by Leaching and Solvent Extraction*; XXIV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química - SPQ, Coimbra, 1 a 3 de Julho de 2015.

O. Ortet, A. P. Paiva; *Extração Líquido-líquido de Metais Preciosos de Soluções Aquosas Cloretadas pela N,N'-diciclohexil-N,N'-dimetiltiodiglicolamida*; XX Encontro Luso-Galego de Química, Porto, 26 a 28 de Novembro de 2014.

A. P. Paiva, O. Ortet, G. I. Carvalho; *Palladium(II) Extraction from Chloride Solutions by a Thiodiglycolamide Derivative*; CQB-Day, Centro de Química e Bioquímica da FCUL, Lisboa, **9 de Julho de 2014**.

✓ **Comunicações orais em conferências internacionais – 4:**

O. Ortet, A. P. Paiva, C. Nogueira; *Tratamento Hidrometalúrgico de um Catalisador Industrial Esgotado para Recuperação de Paládio usando a N,N'-diciclohexil-N,N'-dimetiltiodiglicolamida*; I Congresso Internacional de Química, UNICV, Praia, Cabo Verde, **12 a 14 de Novembro de 2015**.

O. Ortet, A. P. Paiva, C. Nogueira; *Lixiviação de Catalisadores Industriais Esgotados para Recuperação de Metais Raros e Preciosos*; Enquadrada no plano de atividades da Coordenação de Química do Departamento de Ciência e Tecnologia da Universidade de Cabo Verde, UNICV, Praia, Cabo Verde, **18 de Dezembro de 2014**.

O. Ortet, A. P. Paiva; *Síntese e Caracterização de Derivados Tioamida N,N-dissubstituídos e Suas Aplicações*; Enquadrada no plano de atividades da Coordenação de Química do Departamento de Ciência e Tecnologia da Universidade de Cabo Verde, UNICV, Praia, Cabo Verde, **19 de Dezembro de 2013**.

O. Ortet, A. P. Paiva; *Extração Líquido-líquido de Metais Preciosos de Soluções Aquosas Cloretadas por Derivado de Tioamida N,N-dissubstituído*; V Encontro de Jovens Investigadores Caboverdianos, S. Jorge (ECAA), Ilha de Santiago, Cabo Verde, **20 a 22 de Dezembro de 2013**.

✓ **Comunicações em poster em conferências nacionais e internacionais – 6:**

A. P. Paiva, P. P. Abreu, C. A. Morgado, G. I. Carvalho, O. Ortet, C. Nogueira; *Recovery of Palladium from a Spent Industrial Catalyst - A Hydrometallurgical Approach*; CQB-Day, Centro de Química e Bioquímica da FCUL, Lisboa, **28 de Junho de 2016**.

O. Ortet, A. P. Paiva, C. Nogueira; *Recovery of Palladium from a Spent Industrial Catalyst by Hydrometallurgy*; CQB-Day, Centro de Química e Bioquímica da FCUL, Lisboa, **15 de Setembro de 2015**.

A. P. Paiva, G. I. Carvalho, O. Ortet; *The Role of Organic Chemistry on the Hydrometallurgical Recycling of Valuable Metals*; European Symposium of Organic Chemistry, Lisboa, **12 a 16 de Julho de 2015**.

A. P. Paiva, O. Ortet; *Solvent Extraction of Palladium from Hydrochloric Acid Media by N,N-disubstituted Thioamides*; International Solvent Extraction Conference - ISEC 2014, Würzburg, Alemanha, **7 a 11 de Setembro de 2014**.

O. Ortet, A. P. Paiva; *Synthesis of Different Thioamide Derivatives using Lawesson's Reagent*; 10º Encontro Nacional de Química Orgânica da Sociedade Portuguesa de Química, Lisboa, **4 a 6 de Setembro de 2013**.

O. Ortet, A. P. Paiva; *Extração Líquido-líquido de Metais Preciosos de Soluções Aquosas Cloretadas por Derivado de Tioamida N,N-dissubstituído*; XXIII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, Aveiro, **12 a 14 Junho de 2013**.

Para além deste projeto de Doutoramento, a orientadora Professora Doutora Ana Paula Pereira Paiva também foi responsável por um projeto de investigação financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia no período de 2011 a 2014 (Projeto com a referência - PTDC/QUI-QUI/109970/2009), o que também foi muito importante para o desenvolvimento do presente trabalho.

1.2 Revisão da literatura

1.2.1 Extração líquido-líquido na hidrometalurgia – origem e evolução

A extração líquido-líquido é uma técnica com aplicação nas mais diversas áreas, tais como, em química preparativa, na purificação de produtos de reações, na separação de compostos aromáticos e não aromáticos, nas operações de refinação do petróleo, na extração de minérios[3], etc. Em hidrometalurgia, a extração líquido-líquido é considerada uma técnica de grande importância[4], sendo muito utilizada em processos de separação. A sua utilização em hidrometalurgia industrial iniciou-se na década de 40 do século passado, para purificar urânio de soluções acídicas[5–7]. A sua ótima seletividade, facilidade de execução e relativa acessibilidade em termos económicos são razões mais do que suficientes para promover a escolha da extração líquido-líquido em detrimento de outras técnicas como reações de precipitação, redução, etc. Em termos hidrometalúrgicos há que ter em conta que existem alguns metais em que a sua separação e recuperação por métodos convencionais de extração[4] poderá não ser possível.

Metais preciosos como, por exemplo, a prata, a platina, o ouro, o paládio, possuem propriedades químicas semelhantes e são de grande importância em termos comerciais. Muitos processos tradicionais utilizados para a extração e purificação destes metais a partir dos seus respetivos minérios são processos pirometalúrgicos. Estes processos são mais adequados ao tratamento de minérios ricos e concentrados minerais. Com o esgotamento de muitos minérios a tendência mais evidente no futuro da extração mineral é a necessidade de tratamento de minérios cada vez mais complexos e de mais baixos teores[8]. Esses fatores são exatamente os que impulsionam a aplicação da hidrometalurgia e seu consequente crescimento em relação aos processos pirometalúrgicos convencionais. Nesta perspetiva, verifica-se um desenvolvimento significativo com vista ao tratamento dos minérios por processos hidrometalúrgicos, e em que a técnica da extração líquido-líquido está envolvida. Estes processos são realizados com meios aquosos e orgânicos, essencialmente à temperatura ambiente, e têm a vantagem de ser de baixo custo e menos poluentes quando comparados com processos de extração pirometalúrgicos.

1.2.2 Princípios básicos da extração líquido-líquido

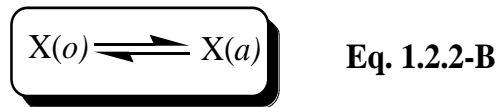
Neste tipo de extração, também denominada de extração por solventes, estabelece-se o contacto entre duas fases líquidas, total ou parcialmente imiscíveis, havendo transferência de um

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

ou mais solutos de uma delas para a outra[3]. Esta técnica baseia-se, portanto, no equilíbrio heterogêneo de distribuição de um soluto, X, entre duas fases líquidas imiscíveis, uma orgânica, *o*, e outra aquosa, *a*, através de um contacto eficaz, sendo que, no equilíbrio, obedece a uma constante termodinâmica, dita de distribuição ou partição, K_D expressa da seguinte forma[3], **Eq. 1.2.2-A**:

$$K_D = \frac{(X)_o}{(X)_a} \quad \text{Eq. 1.2.2-A}$$

sendo $(X)_o$ e $(X)_a$ as atividades de X nas fases *o* e *a* em equilíbrio, respetivamente, **Eq. 1.2.2-B**.



Tratando-se de soluções diluídas com baixas forças iónicas, os coeficientes de atividade podem ser considerados unitários e a constante de equilíbrio termodinâmica reduz-se à constante de equilíbrio estequiométrica, com base na equação **Eq. 1.2.2-C**,

$$K_D = \frac{[X]_o}{[X]_a} \quad \text{Eq. 1.2.2-C}$$

em que $[X]_o$ e $[X]_a$ são as concentrações de X nas fases *o* e *a*, respetivamente.

A constante de distribuição é então definida como a razão entre a concentração de uma substância numa só forma bem definida na fase orgânica e a sua concentração na mesma forma na fase aquosa, em equilíbrio. É uma constante, em geral, de difícil determinação experimental direta e, na prática, são as concentrações totais de soluto que se determinam[3].

É então definida uma razão de distribuição D (também designada por coeficiente de distribuição ou de extração) como o quociente entre a concentração total de X, em todas as suas formas, na fase *o*, e a concentração total de X, em todas as suas formas, na fase *a*, após equilíbrio[3], representada pela equação **Eq. 1.2.2-D**.

$$D = \frac{\sum [X]_o}{\sum [X]_a} \quad \text{Eq. 1.2.2-D}$$

O coeficiente de distribuição permite avaliar a maior ou menor afinidade que o soluto apresenta para cada uma das fases.

Outro parâmetro importante a considerar é a percentagem de extração ($%E$), que permite concluir sobre a capacidade de um solvente conseguir extrair um soluto de uma fase aquosa para outra orgânica, sendo que pode ser representada pela equação **Eq. 1.2.2-E**:

$$\%E = \frac{[X]_o}{[X]_{a \text{ inicial}}} \times 100 \quad \text{Eq. 1.2.2-E}$$

em que $[X]_o$ e $[X]_{a \text{ inicial}}$ representam as concentrações de X na fase orgânica o e na fase aquosa a antes do equilíbrio, respetivamente. Esta expressão só é válida para quando se utilizam volumes iguais da fase orgânica e aquosa; se os volumes não forem iguais, tem-se a expressão **Eq. 1.2.2-F**:

$$\%E = \frac{[X]_o}{[X]_{a \text{ inicial}}} \times \frac{V_o}{V_a} \times 100 \quad \text{Eq. 1.2.2-F}$$

onde V_a e V_o representam os volumes das fases aquosa e orgânica, respetivamente.

As maiores instalações industriais que utilizam a técnica de extração por solventes para a separação de metais oriundos de fontes primárias estão localizadas em África, América do Norte e Austrália. A crise económica de 2008/2009 levou a que houvesse um decréscimo na produção dos metais e até ao fecho de algumas unidades fabris, resultando no aumento dos preços de vários metais. No entanto, tem-se verificado atualmente o reaparecimento destas fábricas, e muitas com uma aplicação em massa da técnica de extração por solventes para a recuperação seletiva de diversos metais[7].

Em termos processuais, a extração por solventes em hidrometalurgia pode ser esquematicamente ilustrada como se apresenta na **figura 1.2.2-A**.

Na fase aquosa alimentada tem-se o ião metálico que se pretende recuperar. Na etapa da extração, faz-se o contacto entre a fase aquosa e a fase orgânica, que deve ser eficiente e seletiva para o ião metálico que se pretende extrair. Logo, o ião metálico é transferido para a fase orgânica, que após o equilíbrio se denomina fase orgânica carregada.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

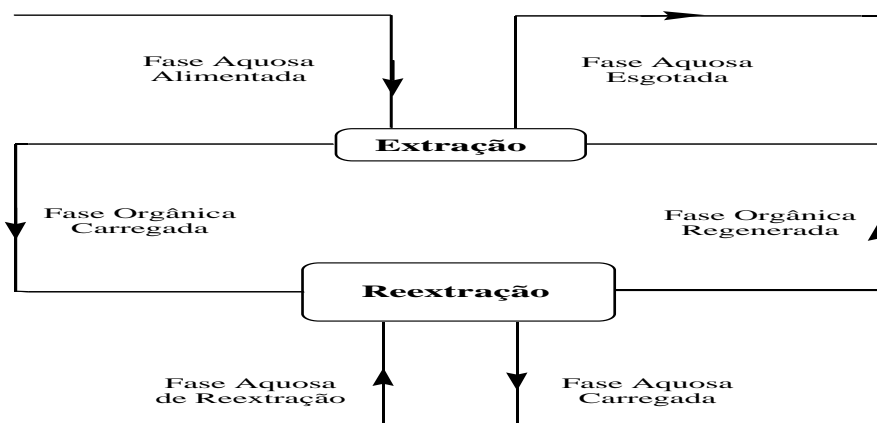


Figura 1.2.2-A: Esquema geral de extração por solventes adaptado à hidrometalurgia[9].

A fase orgânica carregada com o íon metálico é em seguida colocada em contacto com uma fase aquosa de reextração, que deve conseguir provocar a transferência do íon metálico da fase orgânica para o seu seio. Dá-se, pois, o passo da reextração. A fase aquosa fica então carregada com o íon metálico, que no final do processo se separou de todos os outros contaminantes que existiam na fase aquosa alimentada[10].

Assim sendo, o passo fundamental e essencial após a extração é a reextração, a qual se baseia na recuperação seletiva do íon metálico que se pretende separar com a finalidade de rentabilizar o processo, ou seja, a regeneração da fase orgânica, em que esta por sua vez fica disponível para um novo contacto com nova fase aquosa alimentada.

1.2.2.1 Constituintes da fase orgânica

A constituição da fase orgânica no processo de extração por solventes é de primordial importância. O solvente orgânico determina o sucesso de todo o processo, pois para ser utilizado em determinado tipo de extração deve possuir alguns requisitos, tais como:

- Ser quimicamente inerte em relação ao soluto a extrair, apesar de em hidrometalurgia haver geralmente reações envolvidas;
- Deve facilitar a dissolução do componente que se pretende extrair;
- Ser imiscível com o líquido do qual se pretende extrair o soluto;
- Ser seletivo e ao mesmo tempo de fácil separação da substância a extrair.

Um solvente orgânico, para ser utilizado em extração por solventes hidrometalúrgica, é geralmente constituído por[9]:

1) Extratante, que é a espécie ativa do solvente e responsável direto pela extração do soluto. É dissolvido/diluído no transportador.

2) Transportador ou diluente, que é o chamado suporte da fase orgânica. Este deverá ser quimicamente inerte na extração, mas pode interatuar ou não fisicamente com o extratante, solvatando-o e/ou polimerizando-o. Podem ocorrer, por exemplo, interações extratante-diluente, extratante-extratante, que poderão afetar de forma determinante o processo de extração.

Atualmente o que se verifica em várias publicações é o uso de diluentes clorados, os quais são manifestamente agressivos para o ambiente e para os seres vivos. Foi para contornar este inconveniente que, ao longo de investigação neste projeto de Doutorado, se resolveu utilizar diluentes menos nocivos para o ambiente comparativamente aos diluentes clorados, mais concretamente o tolueno, bem como alguns diluentes comerciais, por exemplo, queroseno e *Shellsol D-70*[®].

3) Modificadores, que são aditivos para modificar certas propriedades do solvente. Estes só são utilizados quando necessário, e têm como função fazer com que se quebrem emulsões entre a fase orgânica e aquosa, e também para facilitar a dissolução das espécies extraídas.

A extração por solventes é uma técnica importante e útil, o que naturalmente justifica investigação muito intensa na área. Há também uma vasta divulgação do tópico em conferências internacionais específicas, como por exemplo as organizadas pela *International Solvent Extraction Community*[11], *ISEC*. A primeira conferência internacional[11] sobre extração por solventes, organizada pela *ISEC*, teve lugar na Holanda em 1971, e desde aí estas conferências têm sido organizadas com uma periodicidade apropriada. Nas *International Solvent Extraction Conferences* são apresentados variadíssimos trabalhos de cientistas académicos, industriais e de outras organizações, que têm dado o seu contributo essencial para a evolução da técnica. É de salientar que existem outras revistas de especialidade que relatam as diversas investigações desenvolvidas em processos de extração por solventes.

O sucessivo aperfeiçoamento da técnica de extração por solventes abriu o caminho para a sua aplicação à recuperação seletiva de uma vasta gama de metais. São de realçar os metais preciosos, particularmente os chamados **metais do grupo da platina, PGMs**, muito investigados no que respeita às reações de extração, ao desenvolvimento de novos compostos orgânicos para a sua recuperação seletiva, e de equipamentos eficientes para efetuar a sua extração.

1.2.3 Especificação de PGMs em meios cloretados acídicos e as reações de extração associadas

Os PGMs, quando tratados com soluções cloretadas acídicas, formam complexos altamente estáveis, os chamados clorocomplexos. Tal acontece, por exemplo, quando os PGMs são lixiviados com soluções aquosas de ácido clorídrico. Neste trabalho, todas as soluções de PGMs utilizadas, quer as soluções preparadas, quer os padrões e também as soluções reais resultantes da lixiviação do catalisador industrial esgotado, são soluções aquosas cloretadas acídicas.

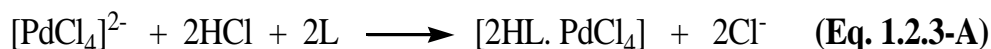
Existem variadíssimos estudos[12–16] sobre a especificação dos clorocomplexos de PGMs. Na **tabela 1.2.3-A** estão representadas as espécies de paládio, platina e ródio que podem ser encontradas em soluções aquosas cloretadas.

Tabela 1.2.3-A: Clorocomplexos predominantes de PGMs em soluções aquosas cloretadas[12,16–18].

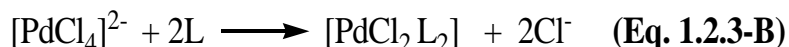
Paládio	Platina	Ródio
Pd(II) --- $[\text{PdCl}_4]^{2-}$	Pt(II) --- $[\text{PtCl}_4]^{2-}$	Rh(III) --- $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$
Pd(IV) --- $[\text{PdCl}_6]^{2-}$	Pt(IV) --- $[\text{PtCl}_6]^{2-}$	Rh(IV) --- $[\text{RhCl}_6]^{2-}$

Relativamente ao Pd(II) e à Pt(II), as espécies $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ e $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ são as predominantes em soluções cloretadas acídicas cuja concentração em $\text{HCl} \geq 1\text{M}$ ($\geq 95\%$). No entanto, relativamente à Pt(IV) a espécie $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ é geralmente encontrada em soluções cuja concentração em $\text{HCl} \geq 0,1\text{M}$.

A extração da espécie $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ de soluções aquosas cloretadas acídicas pelo extratante (L) pode ocorrer diretamente na sua forma aniónica por um extratante carregado positivamente (HL^+), ou seja, ao longo do processo de extração ocorrerá a protonação do extratante devido ao meio acídico envolvente. Logo, o extratante ficará carregado positivamente, formando assim o par iónico com a espécie aniónica de Pd(II), conforme exemplificado na **Eq. 1.2.3-A**.



Uma vez que a espécie $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ é lábil, o Pd(II) pode ser também facilmente extraído através de um mecanismo de coordenação, ou seja, iões cloreto na esfera de complexação do Pd(II) podem ser substituídos por moléculas de extratante, conforme exemplificado na **Eq. 1.2.3-B**.



Os artigos publicados em revistas especializadas reportam estes dois tipos de mecanismo para a extração de Pd(II), dependendo do tipo de extratante em estudo e das condições em termos de acidez, por exemplo. Quanto ao mecanismo de par iónico (na literatura inglesa muitas vezes denominado “*outer-sphere mechanism*”) compostos como aminas[19], derivados de imidazolina[20], sais de amónio[21], sais de piridínio[22] e sais de fosfónio[23] apresentam capacidade para extrair Pd(II) por via do referido mecanismo. Relativamente à atuação pelo mecanismo de coordenação (na literatura inglesa denominado frequentemente “*inner-sphere mechanism*”) têm sido identificados alguns compostos, tais como derivados de carboxamida[24], monoamidas sulfuretadas[25], tioglicolamidas[26] e ditiodiglicolamidas[27] como extratantes de Pd(II). É de salientar que, em termos do tempo necessário para os sistemas atingirem o equilíbrio, geralmente o mecanismo de extração por par iónico envolve geralmente uma cinética mais rápida do que o mecanismo de coordenação[28].

Relativamente à Pt(IV), a espécie $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ comporta-se como uma espécie inerte[29] para reações de substituição, ou seja, não ocorre o mecanismo de coordenação. Assim, a extração de Pt(IV) é essencialmente conseguida através do mecanismo de par iónico[17,28–30].

Quanto ao ródio, o estado de oxidação +3 é o predominante em soluções cloretadas. A separação e purificação de Rh(III) dos demais PGMs é um processo muito difícil[15,31,32], principalmente devido às diferentes espécies de Rh(III) que coexistem em soluções cloretadas. De facto, podem existir sete espécies de aquo/clorocomplexos, desde $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ a $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, ou seja, cada ião cloreto vai substituindo uma molécula de água na esfera de coordenação do ródio, formando-se sucessivas espécies até à completa substituição de todas as moléculas de água. A espécie $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ é predominante em soluções com elevadas concentrações em iões cloreto, enquanto a espécie $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ é encontrada em soluções mais diluídas[31].

A extensão de formação de cada espécie depende principalmente da concentração de íão cloreto em solução, mas também da temperatura e do envelhecimento[32] das soluções de Rh(III).

O envelhecimento das soluções de Rh(III) é também um fator muito importante a considerar em termos de especiação; enquanto uma solução preparada de “fresco” contém principalmente espécies $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ em HCl ou meio cloretado concentrado, com o envelhecimento dessa solução essas espécies vão-se hidratando, formando vários aquo-clorocomplexos.

1.2.4 Produção mundial dos PGMs e suas aplicações

Os metais do grupo da platina, PGMs, pertencem à classe de substâncias críticas identificadas num relatório publicado recentemente pela União Europeia[33]. Devido à sua escassez e utilidade, as suas fontes naturais são limitadas e encontram-se principalmente localizadas em quatro zonas do globo: Rússia, América do Norte, Canadá e África do Sul. A África do Sul é o maior produtor de platina a nível mundial, e a Rússia o maior produtor de paládio[34]. Os métodos utilizados para a extração e purificação de PGMs são muito complexos e variam muito, dependendo do tipo de minério.

As fontes naturais de PGMs são normalmente minérios de outros metais; por exemplo, os PGMs são recuperados como sub-produtos da refinaria de Cu-Ni no Canadá. Também existem minérios naturais de PGMs, em que alguns são ricos em platina, outros são ricos em paládio, e também outros minérios que contêm uma proporção considerável de ródio, ruténio e irídio. Na África do Sul os PGMs são tratados como produtos primários, sendo os metais Cu-Ni-Co considerados sub-produtos da respetiva mina[12,34]. Muitas vezes os PGMs são encontrados em minérios de ouro[35].

Devido às suas propriedades intrínsecas, ou seja, serem estáveis a temperaturas elevadas e mostrarem grande resistividade, boa estabilidade elétrica e baixa inércia química, os PGMs ocupam cada vez mais um lugar de destaque em termos de aplicações tecnológicas, principalmente a platina, o paládio e o ródio. Estes PGMs são muito utilizados na fabricação de catalisadores industriais[36–38] para a manufatura de vários produtos químicos, envolvendo também a indústria petroquímica. Nos catalisadores automóveis[38–40], os PGMs têm como função levar à diminuição das emissões de substâncias nocivas para o ambiente produzidas nos tubos de escape de automóveis ligeiros e pesados. Os PGMs são também usados em materiais eletrónicos[38,41],

nomeadamente na manufatura de discos rígidos de computadores para aumentar a capacidade de armazenamento, em biomedicina[38,42], em materiais dentários e no tratamento de algumas doenças, e na joalheria[38,43]. No entanto, as suas aplicações mais importantes baseiam-se principalmente nas suas propriedades catalíticas[34]. Um estudo realizado recentemente reporta que cerca de 55% do paládio e platina produzidos são essencialmente utilizados na indústria para o fabrico de catalisadores automóveis e industriais. No caso do ródio, este é principalmente utilizado como elemento ativo em ligas metálicas de catalisadores industriais, o que corresponde a cerca de 80 a 90% da sua produção[34].

Relativamente ao mercado dos PGMs, estão representadas nas **figuras 1.2.4-A, 1.2.4-B e 1.2.4-C** as necessidades das diversas regiões do globo sobre a procura mundial de paládio, platina e ródio, respetivamente. Os dados apresentados são relativamente à utilização dos referidos metais no ano 2013 em diversas aplicações, publicados pela empresa *Johnson Matthey*[44]. Os valores são referentes às quantidades totais de um dado metal, em tonelada, produzido pelas indústrias metalúrgicas. Verifica-se nitidamente que o paládio, **figura 1.2.4-A**, continua a ter a sua maior aplicação no ramo automóvel, sendo a América do Norte o maior consumidor.

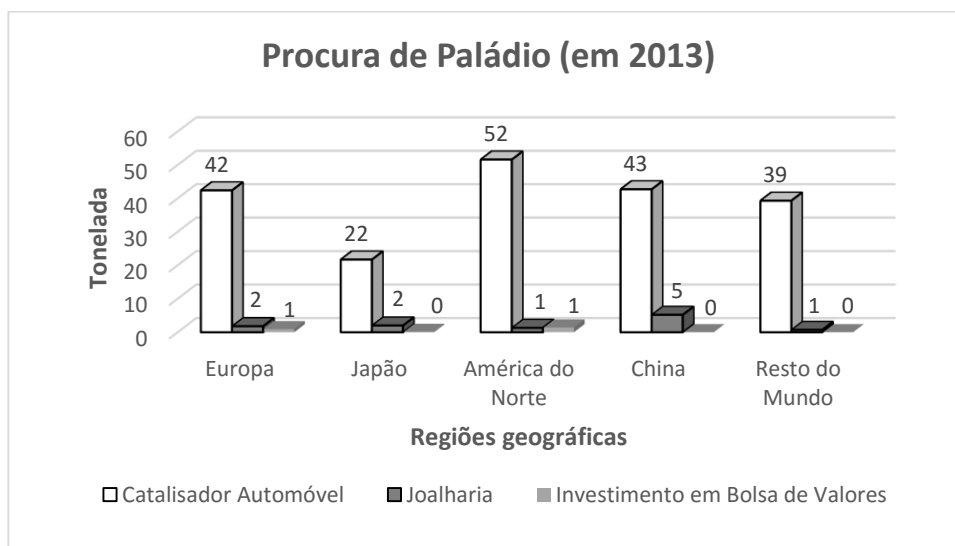


Figura 1.2.4-A: Procura de paládio por aplicação[44] em diferentes zonas do globo.

Relativamente à platina, **figura 1.2.4-B**, verifica-se uma maior aplicação no fabrico de jóias pela China e, em seguida, a sua utilização em catalisadores automóveis pelos países da Europa.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

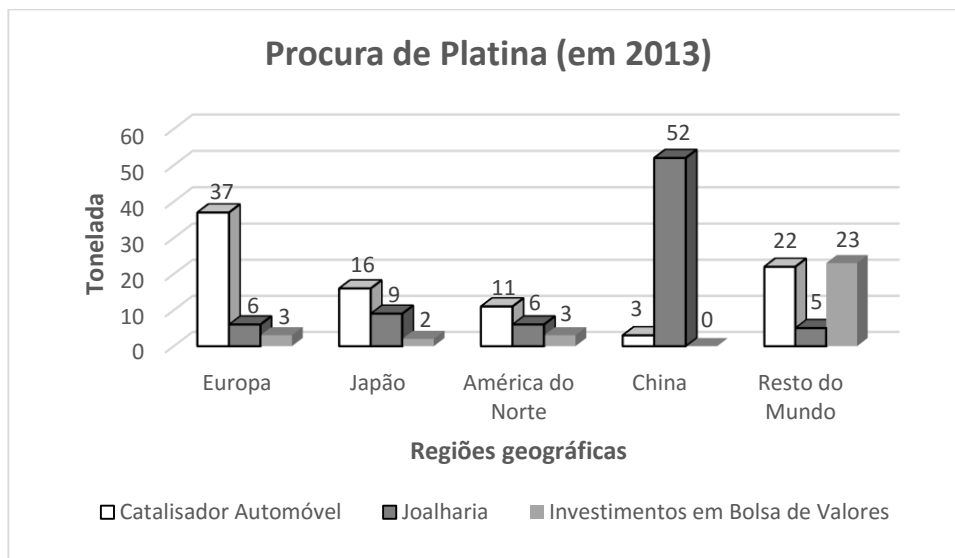


Figura 1.2.4-B: Procura de platina por aplicação[44] em diferentes zonas do globo.

O ródio, **figura 1.2.4-C**, é utilizado maioritariamente a nível global na produção de catalisadores automóveis.

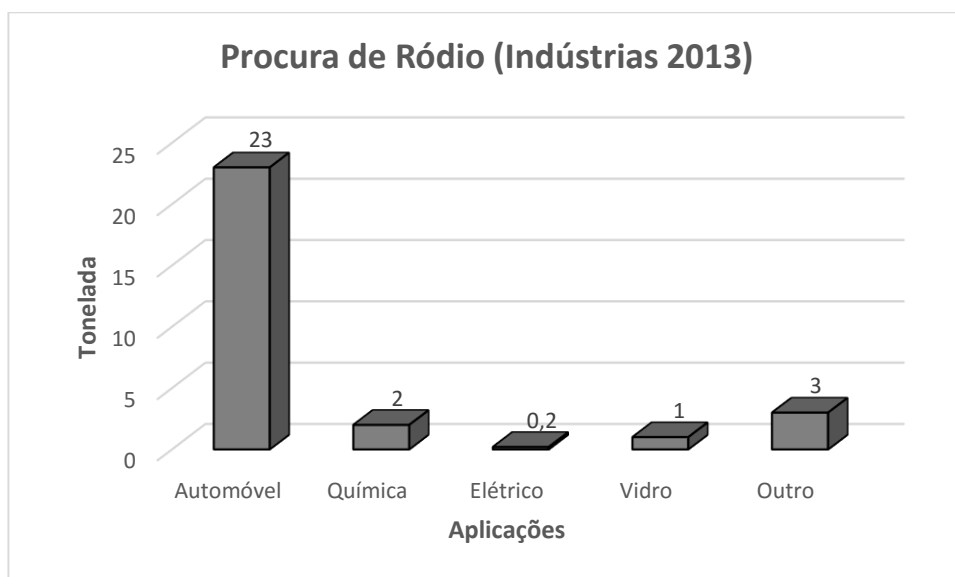


Figura 1.2.4-C: Procura de ródio por ramo de atividade[44].

Comparando os três metais, verifica-se nitidamente a tendência de uma maior utilização do paládio na indústria automóvel. Atualmente os fabricantes europeus de automóveis têm investido na redução dos custos de produção dos seus catalisadores. Uma vez que os primeiros catalisadores

possuíam maiores quantidades de platina comparativamente ao paládio, e sendo a platina mais cara que o paládio, a tendência atual é a substituição da platina por paládio na produção dos catalisadores automóveis[44].

Estes valores reforçam a importância vital que estes metais têm nestas áreas de atividade, devido às características únicas que os tornam dificilmente substituíveis nas principais aplicações.

Na **figura 1.2.4-D** estão representadas as quantidades de paládio, platina e ródio utilizadas em 2013 por ramo de atividade. Como já foi referido anteriormente, os resultados apenas comprovam as suas utilizações em massa no ramo automóvel, principalmente do paládio, sem desvalorizar as outras utilizações e também os outros metais em questão.

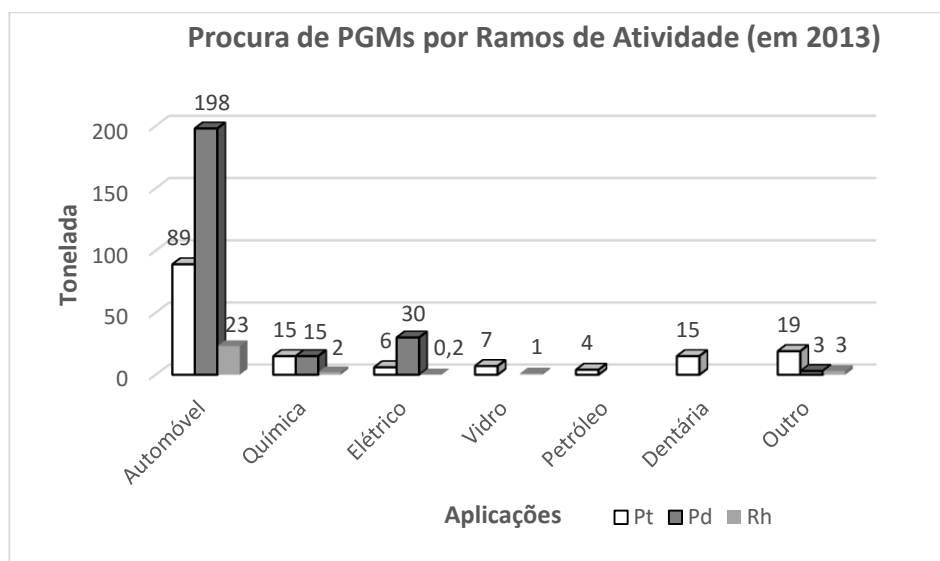


Figura 1.2.4-D: Procura de PGMs nas diversas áreas de atividade[44] em 2013.

Entre 2011 e 2012 o maior produtor mundial de platina, África do Sul, provocou um aumento dos preços devido a algumas greves dos trabalhadores nas suas minas. A existência maioritária de recursos primários em zonas de conflito é também uma ameaça para o fornecimento e aumento abrupto dos preços dos PGMs[38].

A escassez dos PGMs e os correspondentes custos de produção justificam o elevado preço dos mesmos no mercado internacional, pois são necessários cerca de 300 a 900kg de minério tratado para se obter aproximadamente 1g de PGM; o conteúdo de cada metal num minério (fonte primária), relativamente ao paládio e platina é de 5 a 10 vezes mais do que para o ródio e ruténio, e de 50 vezes mais do que para o irídio e ósmio[34].

O interesse pela investigação e análise do impacto dos PGMs a nível ambiental teve o seu início devido a situações marcantes ocorridas no século passado, ou seja, a utilização em massa dos PGMs em catalisadores automóveis nos Estados Unidos da América a partir de 1975, no Japão desde 1976 e na Europa desde 1986. Também a introdução da *cis*-platina no tratamento de alguns tipos de cancro[45], em 1978, contribuiu para o impacto dos PGMs no dia-a-dia da sociedade atual.

Verifica-se uma clara aposta das indústrias no processamento de materiais usados e/ou em fim de vida para recuperação de PGMs, através de processos piro/hidrometalúrgicos, por forma a cumprir as exigências do fornecimento desses metais a nível mundial. Tais práticas tornam-se um imperativo nos dias de hoje, quer por motivos económicos e para recuperação dos custos de produção, quer por razões ambientais[39,45,46]. A aposta na reciclagem dos PGMs partindo de fontes secundárias justifica-se devido a razões ambientais sob dois pontos de vista. Por um lado, a acumulação dos PGMs no ambiente, principalmente quando os materiais que os contêm atingem o seu tempo de vida útil, pode ter um impacto nefasto para a saúde dos seres vivos e não só; além disso, o impacto ambiental no que toca à extração dos PGMs das minas ao longo do processo de extração é grande, pois são libertados vários componentes tóxicos e/ou nocivos para o ambiente, como por exemplo, dióxido de carbono e dióxido de enxofre. Um estudo de 2008 revela que numa mina da África do Sul, por cada tonelada de PGMs, são emitidas cerca de 40 mil toneladas de dióxido de carbono para a atmosfera[39]. Atualmente afirma-se que a reciclagem de PGMs de fontes secundárias tem vantagens em relação à extração direta das minas pelas razões anteriormente referidas, pois é menos prejudicial para o ambiente. Contudo, dependendo da sua utilização final, assim se justifica escolher a proveniência do PGM de fonte primária ou secundária. Outro problema que se coloca é o facto da elevada procura e utilização dos PGMs, assim como a sua proveniência de países que por vezes apresentam alguma instabilidade política e social.

As práticas de reciclagem atuais ainda não conseguem acompanhar e superar as necessidades do mercado global. Em 2004 cerca de 114 toneladas de PGMs foram reciclados e reutilizados na Europa[39]; relativamente à utilização de PGMs em materiais eletrónicos, foram precisas cerca de 17 toneladas, das quais 80% foram oriundas de reciclagem de fontes secundárias[39]. Em 2012 foram recuperados através da reciclagem cerca de 150 toneladas de PGMs a nível mundial[38], e em 2013 foram reciclados cerca de 36 e 53 toneladas de platina e de paládio, respetivamente, provenientes de catalisadores automóveis esgotados. Cerca de 5 e 21 toneladas de paládio e platina,

respetivamente, provenientes de materiais de joalheria[44], foram também recuperados no mesmo ano.

1.2.5 Extração por solventes na recuperação de PGMs de fontes secundárias

A recuperação de PGMs de fontes secundárias vai-se tornando cada vez mais significativa devido à escassez acelerada destes metais de fontes primárias. Estas práticas de reciclagem têm sido extensivamente usadas por variadíssimas indústrias, tais como *Umicore*-Bélgica, *Heraeus*-Alemanha, *BASF/Engelhard*-EUA, *Johnson Matthey*-Reino Unido e a *Nippon/Mitsubishi*-Japão. Atualmente existem variadíssimos estudos[27,47–56] que têm como principal objetivo desenvolver processos hidrometalúrgicos novos e modificados para a separação e recuperação dos PGMs, principalmente de resíduos industriais.

Com foco na recuperação de metais de resíduos industriais, há muito interesse na problemática que envolve os PGMs, tais como o paládio, o ródio, a platina, o ruténio, o irídio e o ósmio. Os metais do grupo da platina a que se refere a presente tese de Doutoramento são o paládio, o ródio e a platina.

Devem satisfazer-se vários critérios para que se justifique plenamente o investimento em recuperar um dado metal. Um deles é que o metal esteja presente em quantidade que possa constituir uma ameaça grave para a saúde dos seres vivos[40,45,57]; o segundo critério é que o metal alvo deve ter um valor comercial suficiente para que a sua revenda possa recuperar os custos do processo de extração[8]. Qualquer um destes critérios pode contribuir de uma forma muito positiva para o desenvolvimento de extratantes que sejam seletivos para os metais individuais.

Os preços elevados dos metais preciosos, assim como a forte dependência do seu fornecimento de apenas dois países, África do Sul e Rússia (que por vezes exibem alguma instabilidade política) estimularam a investigação sobre a separação, concentração e purificação destes metais pelas técnicas de extração por solventes partindo de fontes secundárias, ou seja, as práticas de reciclagem dos PGMs podem ser uma forma de suprir as necessidades da sua procura a nível mundial. Neste sentido, há ainda um interesse continuado no desenvolvimento de solventes orgânicos de extração inovadores para estes metais.

Atualmente as indústrias metalúrgicas usam processos piro/hidrometalúrgicos para recuperar PGMs de materiais esgotados e/ou em fim de vida, principalmente oriundos de catalisadores automóveis, industriais e joalheria.

A fase final deste projeto de Doutorado consistiu na tentativa de recuperar o paládio proveniente de um **catalisador industrial esgotado** por aplicação de processos hidrometalúrgicos. Um dos passos fundamentais desta última etapa foi a **lixiviação** do catalisador, processo este que tem como objetivo a dissolução do material do qual se pretende recuperar o metal alvo, tendo em mente que o respetivo material terá na sua composição diferentes metais. Assim sendo, a lixiviação necessita de uma especial atenção, com o intuito de promover uma completa dissolução do metal alvo e uma menor dissolução dos outros metais e/ou contaminantes presentes.

As mais recentes publicações sobre o assunto existentes na literatura especializada mostram que se têm vindo a investigar processos de lixiviação de catalisadores automóveis[13,48,58] e industriais[50,54,55,59,60] esgotados e/ou em fim de vida. Todos estes processos de lixiviação baseiam-se no uso de meios cloretados, fortemente acídicos, com ou sem agentes oxidantes[50,58,61] com vista a garantir uma completa dissolução do metal que se pretende extrair. A lixiviação terá vantagens quando comparada com outros métodos que são utilizados em metalurgia, como por exemplo o uso de altas temperaturas e pressões para processar os materiais.

A composição do meio lixiviante depende geralmente do tipo de material a tratar, atendendo aos metais que existem na sua composição. Vários estudos[35,48,51,55,58] têm demonstrado que a utilização de uma combinação de reagentes, como por exemplo a *água-régia*, que é constituída por uma solução de HCl 37% e HNO₃ 65% (3:1) é um meio eficaz para garantir a dissolução completa de PGMs de catalisadores automóveis e industriais esgotados e/ou em fim de vida. Outros estudos[50,58] apontam para a utilização de diferentes misturas de solventes de lixiviação, tais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ou cloreto de sódio, na presença de agentes oxidantes como HNO₃, Br₂ ou Cl₂ para a lixiviação de paládio, e também o uso de HCl em concentrações mais baixas na presença de agentes oxidantes como H₂O₂. Em determinadas proporções, estes agentes oxidantes podem proporcionar um bom compromisso entre a dissolução do metal alvo que se pretende recuperar e os outros contaminantes existentes no catalisador. Neste sentido, o processo de lixiviação baseia-se na capacidade que os PGMs têm em formar clorocomplexos estáveis em soluções cloretadas acídicas.

De uma forma geral, as composições das lixívias oriundas de catalisadores esgotados podem ser mais complexas do que as provenientes de fontes primárias. Assim sendo, verifica-se atualmente investigação muito exaustiva na comunidade científica com vista a adaptar ainda mais os processos de extração por solventes bem conhecidos[62–64] ou investigar a viabilidade da introdução de novas moléculas como extratantes de PGMs[64,65] ou ainda o desenvolvimento de novos extratantes que possam potenciar um bom compromisso entre eficiência e seletividade e terem, simultaneamente, uma composição mais “amiga” do ambiente (com azoto, oxigénio e enxofre como heteroátomos e sem átomos de fósforo)[66].

É neste último sentido que se inseriu este projeto de Doutoramento. De uma forma geral, pretendeu-se investigar a síntese de novos agentes extratantes, e também testar os derivados de ditiomalonamida *N,N'*-tetrassubstituídos sintetizados durante o trabalho de Mestrado[1], com vista a avaliar as suas potencialidades perante a recuperação seletiva de PGMs e também de prata(I).

De entre os novos agentes extratantes, foi possível obter compostos derivados de tioamida. Os compostos derivados de tioamida têm sido descritos como bons agentes complexantes de PGMs[67,68].

Na literatura existem variadíssimas formas de sintetizar compostos derivados de tioamida[69–74]; tendo em conta as condições laboratoriais e a relativa facilidade de síntese, o método utilizado para obter os derivados tioamida ensaiados neste projeto foi a conversão de uma amida para a sua correspondente tioamida usando o reagente de *Lawesson*[1,75–77] como agente de tionação. Os compostos derivados de amida são a principal família de compostos orgânicos que tem sido extensivamente testada para a extração líquido-líquido de PGMs, mais concretamente de Pd(II), Pt(IV) e Rh(III)[28,78–81].

Outro tipo de compostos que foi possível sintetizar neste trabalho foram os derivados de tioglicolamida. Na literatura já existem variadíssimos trabalhos que evidenciam a capacidade destes derivados como extratantes de PGMs, mais concretamente na recuperação de Pd(II)[29,82–84], e Pt(IV)[29]. Estes estudos reforçam a grande afinidade dos extratantes com átomos de azoto e enxofre para interatuarem com os PGMs. Realizaram-se também reações de tionação dos derivados tioglicolamida, com vista à avaliação das suas capacidades extrativas para recuperar PGMs e Ag(I) de soluções cloretadas acídicas.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Com o desenvolvimento deste projeto de Doutorado foi possível sintetizar oito potenciais extratantes diferentes, **figura 1.2.5-A**, a *N,N'*-díciclohexil-*N,N'*-dimetilditiomalonamida (DMDCHDTMA), a *N,N'*-difenil-*N,N'*-dimetilditiomalonamida (DMDPHDTMA), a *N,N'*-díciclohexil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolamida (DMDCHTDGA), a *N,N'*-difenil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolamida (DMDPHTDGA), a *N,N'*-díciclohexil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolditioamida (DMDCHTDGDTA), a *N,N'*-difenil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolditioamida (DMDPHTDGDTA), a *N*-ciclohexil-*N*-metiloctantioamida (MCHTA) e a *N*-fenil-*N*-metiloctantioamida (MPHTA), sendo que os últimos quatro foram sintetizados e utilizados como extratantes de PGMs pela primeira vez.

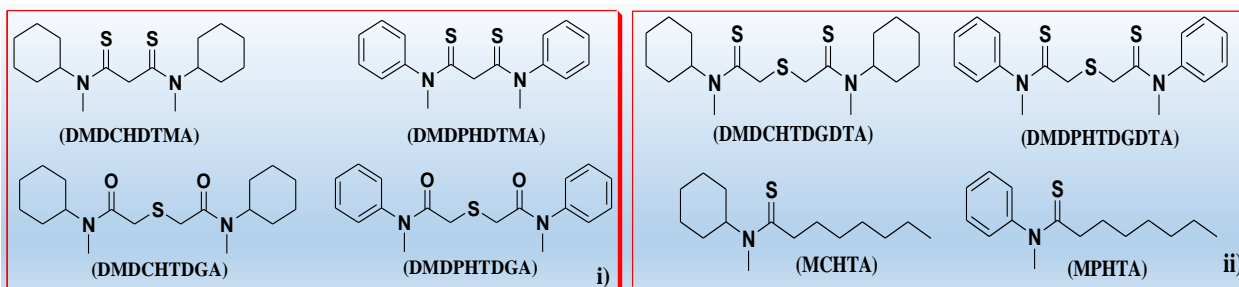


Figura 1.2.5-A: i) Extratantes que não foram sintetizados pela 1ª vez; ii) Extratantes sintetizados e caracterizados pela 1ª vez.

Os extratantes produzidos, comparativamente aos organofosforados, podem ser considerados menos nocivos para o ambiente. Destacam-se os derivados de tioamida, a MCHTA e a MPHTA, assim como o derivado de tiodiglicolamida, a DMDCHTDGA, que apresentaram maior potencialidade para a recuperação seletiva de PGMs de soluções cloretadas acídicas padrão/reais. No que toca à obtenção destes derivados, os respetivos métodos de síntese são de fácil execução.

Utilizaram-se métodos de análise inovadores para a caracterização das potenciais espécies metálicas de PGMs nas soluções orgânicas dos extratantes, e/ou análise estrutural dos extratantes quando ligados aos iões metálicos selecionados; com tal objetivo correlacionaram-se várias técnicas, tais como FTIR, Raman, RMN, UV-Vis, ICP-AES e EAA.

Realizaram-se também estudos de determinação de densidades e volumes molares aparentes dos extratantes com o intuito de se perceber se ocorre algum tipo de agregação dos extratantes em tolueno antes do processo de extração, avaliando-se, desta forma, o tipo de interações soluto-soluto e soluto-diluyente existentes em solução. Esta informação é muito relevante na investigação das reações de extração metálica.

É de realçar também neste trabalho o uso de diluentes menos nocivos para o ambiente comparativamente aos clorados, que são muitas vezes apresentados em diversas publicações consultadas: tolueno, queroseno e *Shellsol D70*[®].

O processo de lixiviação utilizado com vista à recuperação de paládio proveniente de catalisador industrial esgotado poderá ser promissor, pois mostrou ser eficaz tendo em conta as características do material. A metodologia de lixiviação desenvolvida foi simples e de baixo custo, devido à reduzida complexidade do catalisador em termos de composição química, e decerto contribui para a minimização de poluentes para o ambiente. Neste contexto, justifica-se investigação adicional com vista a um maior desenvolvimento/implementação do processo.

É de referir que uma das mais-valias deste projeto de Doutoramento é a utilização/conjugação de várias técnicas de análise acima referidas, o que muito poucas vezes se encontra na literatura. Pode afirmar-se que estas técnicas foram de primordial importância para a concretização dos objetivos propostos.

Em suma, pretendeu-se com este projeto contribuir para o desenvolvimento de processos de extração líquido-líquido que permitam a recuperação mútua e seletiva de PGMs de meios cloretados e sua separação dos principais elementos contaminantes que aparecem nas lixívias que os contêm.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Reagentes e equipamentos

Utilizaram-se neste trabalho solventes e reagentes com um grau de pureza pró-análise que, quando necessário, foram devidamente secos e purificados segundo técnicas padrão[85].

Para as reações controladas por c.c.f utilizaram-se placas pré-preparadas de sílica gel 60, F254 (*Merck*), 20×20cm, sobre folha de alumínio. As manchas dos compostos foram visualizadas sob luz ultravioleta (254nm) e, em alguns casos, usou-se um revelador de iodo.

Para a cromatografia em coluna utilizou-se sílica gel 60 (0,063-0,2mm), da marca *Merck*.

Os pontos de fusão foram determinados num microscópio binocular da marca *Stuart Scientific, Melting Point Apparatus SMP3*.

Os espectros de infravermelho com transformada de *Fourier* foram efetuados num espectrofotômetro da marca *Mattson*, modelo *Satellite FTIR*; as amostras foram preparadas sob a forma de pastilhas de brometo de potássio e, quando líquidas, preparadas em células de cloreto de sódio. Os espectros de FAR-IR foram efetuados neste espectrofotômetro, mudando o *beam splitter* para o número de onda na região longínqua (100 a 500 cm⁻¹); as amostras foram preparadas sob películas de polietileno, e usando atmosfera controlada de azoto por forma a minimizar interferentes.

Os espectros de Raman foram efetuados num espectrómetro microscópio dispersivo, da marca *Bruker Senterra*, equipado com um detetor *CCD – cooled charge-coupled device*, utilizando-se um comprimento de onda de excitação de 785nm na região entre 100-4000cm⁻¹. Os espectros foram adquiridos com uma sequência de 50 varrimentos e usando uma integração de 5s para cada varrimento.

Os espectros de ¹H e ¹³C RMN foram traçados num espectrómetro de marca *Bruker, Ultra Shield*, com as frequências de 400MHz para o ¹H e 100MHz para o ¹³C. Os solventes deuterados utilizados foram o clorofórmio contendo TMS como referência interna ($\delta=0$ ppm), o dimetilsulfóxido e a acetona, conforme o caso, dependendo do tipo de composto em estudo.

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, GC-MS, também foi uma das técnicas utilizadas para a caracterização de alguns dos compostos. Utilizou-se um cromatógrafo gasoso da marca *Agilent 6890A*, acoplado a um espectrómetro de massa *Agilent 5973* e a um injetor automático *G2614A*. A coluna escolhida para a análise foi a coluna capilar *Teknokroma TR-520232 TRB-5MS*, adequada para a deteção e quantificação de compostos neutros, ácidos e básicos[86]. A preparação das amostras para análise foi feita através da diluição de uma pequena porção da

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

amostra em 200 μ L de acetato de etilo, encapsulando-se as soluções em pequenos frascos. As condições experimentais foram as seguintes: a amostra foi sujeita a uma temperatura de 50°C durante 1min, de seguida aumentou-se a temperatura 10°C/min até a um patamar máximo de 280°C, temperatura a que permaneceu durante 15min. O tempo total de eluição foi de 40min. Injetou-se 1 μ L de amostra com *split* 1/100. Usaram-se adicionalmente as seguintes condições: injetor a 250°C, fluxo de hélio a 1,4mL/min, velocidade média linear de 50cm/s.

A caracterização dos compostos por LC-MS foi realizada num cromatógrafo da marca *Agilent Technologies 1200 Series*, acoplado a um *Bruker Daltonics HCT ultra (ion trap detector)*. A ionização foi efetuada por *electrospray (ESI)* em modo positivo. Em termos das condições experimentais, a pressão do nebulizador foi de 50psi, a voltagem do capilar de 4kV, e utilizou-se uma temperatura do gás de secagem de 350°C. A coluna utilizada foi da marca *Grace Smart*, com 100mm de comprimento, diâmetro interno de 2,1mm, C18, 3 μ m, estabilizada a 25°C. Utilizou-se como fase móvel 25% água e 75% metanol, ambos com 0,1% de ácido fórmico, e um fluxo de 0,4mL/min. Os espectros de fragmentação (MS²) foram obtidos usando a função Auto MS(n).

Utilizou-se um espectrofotómetro de absorção atómica de marca *AnalytikJENA*, modelo *novAA 350*, tendo-se trabalhado no comprimento de onda da linha mais intensa correspondente a cada metal ($\lambda(\text{Ag}) = 328,1\text{nm}$; $\lambda(\text{Pt}) = 265,9\text{nm}$; $\lambda(\text{Pd}) = 244,8\text{nm}$; $\lambda(\text{Rh}) = 343,5\text{nm}$). A chama do queimador foi alimentada por uma mistura de acetileno/ar.

No caso de soluções aquosas mais complexas, contendo vários metais, as mesmas foram analisadas por espectroscopia de emissão atómica por plasma induzido, ICP-AES, de marca *Horiba Jobin-Yvon*, modelo *Ultima*, equipado com gerador RF de 40,68MHz, monocromador *Czerny-Turner* com 1,00m (sequencial), amostrador automático *AS500* e dispositivo *CMA (Concomitant Metals Analyser)* para a determinação de Hg, As, Se, Sb e Sn, à escala de ppb, em simultâneo com outros elementos.

A caracterização espectroscópica por UV-Vis das fases orgânicas antes e após extração foi realizada no espectrofotómetro da marca *UV Shimadzu 1800 CE 230V*, conectado a um controlador de temperatura constante de 25°C, *TCC Controller*; utilizaram-se células de quartzo para a análise das amostras no referido aparelho com 1cm de percurso ótico.

Utilizou-se um densímetro de tubo vibrante *Anton PAAR DMA 60* para a determinação das densidades dos compostos e suas soluções em tolueno. As determinações foram feitas a

25,00±0,01°C, sendo o controlo da temperatura assegurado pela circulação de água na célula de medida com um termostato *Julabo F25*. A temperatura foi monitorizada independentemente, com um termómetro de resistência de platina inserido junto à célula do densímetro, sendo a resistência do termómetro calibrado medida por um multímetro *HP 34401A*.

2.2 Origem e características das amostras de catalisador industrial esgotado

O catalisador industrial esgotado foi fornecido por uma empresa do ramo petroquímico em Portugal, a Repsol Polímeros SA, em Sines. O catalisador encontrava-se sob a forma de esferas de 20mm de diâmetro **figura 2.2-A**, de coloração castanha escura.



Figura 2.2-A: Catalisador industrial esgotado: aspeto original em esferas, e em pó após moagem.

O nome comercial deste catalisador é *OleMax[®] 302*, e é utilizado na indústria petroquímica na hidrogenação seletiva de metilacetileno e propadieno em fase gasosa, para obtenção de correntes de propileno/propano[87].

Segundo informações recolhidas junto da empresa fornecedora[88], o catalisador contém Pd (0,03%) e também Cr (0,03%), ambos na forma de óxidos, numa matriz de alumina que serve de suporte aos elementos metálicos ativos.

Por inspeção visual pode-se constatar que o material tinha aspeto homogéneo, sem variações perceptíveis na forma, dimensão ou cor.

2.2.1 Equipamentos utilizados no processo de fragmentação e lixiviação

A fragmentação do catalisador foi realizada em dois tipos de moinhos laboratoriais consoante a granulometria pretendida. O material mais grosseiro foi obtido num moinho de corte laboratorial, *IKA[®] WERKE - MF 10 Basic*. Para obtenção do material mais fino utilizou-se um moinho de discos, *Tema, N. V.*

Para a análise granulométrica foram utilizados dois equipamentos diferentes. Para o material mais grosseiro utilizou-se a crivagem com 10 peneiros normalizados, *ISO 3310-1*, com aberturas de malha entre 0,038 e 0,71mm, numa sequência de aberturas em série de $\sqrt{2}$, num agitador eletromagnético, *Retsch AS 200 Digit*. Para o material mais fino utilizou-se o granulómetro *Laser Diffraction, CILAS 1064*.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

De modo a garantir a homogeneidade das amostras utilizadas em cada ensaio de lixiviação usou-se um amostrador rotativo de 16 posições, *Spining Riffler Microscal*.

Para realizar a análise química elementar da composição do catalisador fez-se a digestão das amostras em vasos de reação em Teflon[®] fechados e sob pressão, aquecidos num forno digestor por microondas, *CEM MDS 2000*.

Os ensaios de lixiviação foram realizados nos dispositivos reacionais apresentados na **figura 2.2.1-A**.



Figura 2.2.1-A: Dispositivos reacionais utilizados no processo de lixiviação.

A reação decorreu em reatores de vidro cilíndricos de fundo redondo, de 250mL, 1000mL e 2000mL de capacidade, com tampa contendo 4 tubuladuras. A agitação foi realizada com uma haste com 2 pás e um motor de rotação controlada, utilizando-se uma velocidade adequada para permitir a mistura eficiente da suspensão reacional (250min^{-1}). A temperatura da reação foi controlada através de um termómetro de contacto ligado a um *relay*, e este a uma manta de aquecimento elétrica. A medição/controlo da temperatura da suspensão realizou-se no seu interior, pelo que se conseguiu uma dispersão em torno do valor requerido muito pequena, tipicamente $\pm 1^\circ\text{C}$.

Todas as soluções-amostra do catalisador, resultantes do processo de análise elementar e lixiviação, foram analisadas por espectroscopia de emissão atómica por plasma induzido, ICP-AES, de marca *Horiba Jobin-Yvon*, referido anteriormente.

2.3 Síntese e caracterização de compostos

2.3.1 Derivados de malonamida e ditiomalonamida *N,N,N,N'*-tetraalquilsubstituídos

Os compostos precursores dos derivados de ditiomalonamida, *N,N'*-difetil-*N,N'*-dimetilmalonamida e *N,N'*-diciclohexil-*N,N'*-dimetilmalonamida, já tinham sido sintetizados e caracterizados anteriormente durante o trabalho de investigação desenvolvido para a dissertação de Mestrado[1,89]; neste sentido, não foi necessária a repetição da síntese dos mesmos.

Para os derivados de ditiomalonamida, *N,N'*-difetil-*N,N'*-dimetilditiomalonamida (DMDPHDTMA) e *N,N'*-diciclohexil-*N,N'*-dimetilditiomalonamida (DMDCHDTMA), procedeu-se à repetição da sua síntese, tendo em conta o trabalho efetuado durante o Mestrado[1,89], e consequente caracterização por técnicas espectroscópicas.

2.3.2 Derivados de *N,N*-dialquiltioamida

Os compostos precursores dos derivados de *N,N*-dialquiltioamida, a *N*-fenil-*N*-metil-octanamida e a *N*-ciclohexil-*N*-metil-octanamida, já tinham sido sintetizados anteriormente pelo grupo de investigação[90], sendo que para este último composto não foi necessário repetir a síntese, uma vez que havia quantidade suficiente para a reação de tionação subsequente.

2.3.2.1 *N*-fenil-*N*-metil-octantioamida (MPHTA)

O composto foi sintetizado com base no mesmo procedimento adaptado para a síntese dos derivados de ditiomalonamida, fazendo reagir a solução de reagente de *Lawesson* (1,82g; 0,0045mol) em tolueno seco (120mL) e a solução da *N*-fenil-*N*-metil-octanamida (2,04g; 0,0087mol) em tolueno seco (10mL). A mistura reacional foi deixada em refluxo, sob agitação e atmosfera de azoto durante 4h. A reação foi controlada por c.c.f. (éter de petróleo: acetato de etilo 7:3).

A solução amarela resultante foi arrefecida e o solvente foi evaporado no evaporador rotativo. Obteve-se um líquido viscoso amarelo, o qual foi purificado em coluna de sílica com eluição de éter de petróleo:acetato de etilo (7:3). As frações que continham o produto foram evaporadas e secas sob vácuo. Obteve-se o produto sob a forma de um líquido amarelo (1,83g; η = 84%).

A caracterização do composto (ver figuras A1-A5, Anexo A) foi efetuada por FTIR, ^1H e ^{13}C RMN e GC-MS.

FTIR (Pastilhas NaCl) (cm^{-1}): 700, 771 e 3033 (δ -(C-H) e ν -(C-H) do anel aromático); 2854 e 2925, 2954 (ν -(C-H) alifático); 1595 (ν -(C=C) do anel aromático); 1198, 1379 e 1466 (ν -(N-C=S), bandas B, C e D, respectivamente[91]).

^1H RMN (CDCl_3) δ (ppm): 0,79 (3H, t, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 1,08-1,15 (8H, mp, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-}$); 1,65 (2H, quin; $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-}$); 2,45 (2H, t, $\text{CH}_2\text{-C=S}$); 3,68 (3H, s, -N- CH_3); 7,13-7,45 (5H, mp, Ar-H).

^{13}C RMN (CDCl_3) δ (ppm): 14,04 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 22,53 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 28,76-31,53 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-}$); 43,87 ($\text{CH}_2\text{C(S)}$); 45,83 (-N- CH_3); 125,58-129,92 (Ar-C-); 145,61 (Ar-C-N-); 206,39 (C=S).

GC-MS (AcOEt) (m/z): Tempo de retenção 17,76min, correspondendo a um teor de 88% (**ver figura A4, Anexo A**). Pico do íão molecular - 249 ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C(S)N(CH}_3\text{)Ph}]^+$); Pico base - 216 ($[\text{Ph(CH}_3\text{)NCCH(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_3]^+$); 178 ($[\text{Ph(CH}_3\text{)NC(S)CH}_2\text{CH}_2]^+$); 165 ($[\text{PhN(CH}_3\text{)C(SH)CH}_2]^+$); 164 ($[\text{Ph(CH}_3\text{)NC(S)CH}_2]^+$); 150 ($[\text{Ph(CH}_3\text{)NC(S)}]^+$); 132 ($[\text{PhN(CH}_3\text{)CCH}_2]^+$); 106 ($[\text{PhNCH}_3]^+$); 91 ($[\text{PhN}]^+$); 77 ($[\text{Ph}]^+$) 56 ($[\text{-CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{-}]^+$).

2.3.2.2 N-ciclohexil-N-metiloctantioamida (MCHTA)

O composto foi sintetizado com base no mesmo procedimento adaptado para a síntese dos derivados de ditiomalonamida, fazendo reagir o reagente de *Lawesson* (6,93g; 0,017mol) e *N*-ciclohexil-*N*-metiloctanamida (8,00g; 0,033mol) em tolueno seco (270mL). A mistura reacional foi deixada em refluxo, sob agitação e atmosfera de azoto durante 2h. A reação foi controlada por c.c.f. (éter de petróleo: acetato de etilo 7:2).

A solução amarela resultante foi arrefecida e o solvente foi evaporado no evaporador rotativo. Obteve-se um líquido viscoso amarelo, o qual foi purificado em coluna de sílica com eluição de éter de petróleo:acetato de etilo (7:2). As frações que continham o produto foram evaporadas e secas sob vácuo. Obteve-se um produto sob a forma de um líquido amarelo-claro (7,72g; η = 92%).

A caracterização do composto (**ver figuras A9-A17, Anexo A**) foi efetuada por FTIR, ^1H e ^{13}C RMN (1D e 2D) e GC-MS.

FTIR (Pastilhas NaCl) (cm^{-1}): 1403, 1449, 2855 e 2928 (δ -(C-H) e ν -(C-H) alifático); 1130, 1349 e 1483 (ν -(-N-C=S), bandas B, C e D, respetivamente[91]).

^1H RMN (DMSO) δ (ppm): 0,85 (3H, mp, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 1,15-1,8 (10H, mp, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{-}$); 1,25-1,6 (10H, mp, ciclohexilo-C-H); 2,69 e 2,81 (2H, quin, $\text{CH}_2\text{C=S}$, *syn* e *anti*); 3,06 e 3,18 (3H, s, N- CH_3 , *syn* e *anti*); 3,98 e 5,36 (1H, mp, ciclohexilo-C-(H)-N-, *anti* e *syn*).

^{13}C RMN (DMSO) δ (ppm): 14,35 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 22,60 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 25,07 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 25,40 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 25,52 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{-}$); 25,64 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-}$); 28,7-31,75 (ciclohexilo-C-H); 33,57 e 36,28 (-N- CH_3 , *syn* e *anti*); 43,31 e 43,87 ($\text{-CH}_2\text{C=S}$, *anti* e *syn*); 60,40 e 60,98 (ciclohexilo-C-(H)-N-, *syn* e *anti*); 202,51 e 202,78 (-C=S , *syn* e *anti*).

GC-MS (AcOEt) (m/z): Tempo de retenção 19,23 minutos, com um teor correspondente a 98% (ver figura A16, Anexo A). Pico do íão molecular - 255 ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C(S)N(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_{11}]^+$); 254 ($[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C(S)N(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_{11})\text{-H}]^+$); Pico base - 222 ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHCN(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_{11}]^+$); 171 ($[\text{CH}_2\text{C(SH)N(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_{11}]^+$); 170 ($[(\text{CH}_2\text{C(SH)N(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_{11})\text{-H}]^+$); 138 ($[\text{CH}_2\text{CN(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_{11}]^+$); 56 ($[\text{-CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{-}]^+$); 55 ($[\text{CH}_2\text{CN(CH}_3\text{)}]^+$)

2.3.3 Derivados de tiodiglicolamida e tiodiglicolditioamida *N,N,N'*-tetraalquilsubstituídos

A síntese dos compostos derivados de tiodiglicolamida, a *N,N'*-difetil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolamida (DMDPHTDGA) aparece descrita na literatura[92], e a *N,N'*-díciclohexil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolamida (DMDCHTDGA) já tinha sido sintetizada e caracterizada anteriormente pelo grupo de investigação[29]. Assim, apenas se repetiram as respetivas sínteses, não tendo sido necessária uma caracterização estrutural exaustiva destes derivados.

2.3.3.1 *N,N'*-difetil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolditioamida (DMDPHTDGDTA)

A reação de tionação utilizada envolve um procedimento semelhante à da obtenção dos derivados anteriores, fazendo reagir o reagente de Lawesson (3,91g; 0,01mol) em tolueno seco (140mL) e *N,N'*-difetil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolamida (3,01g; 0,009mol) em tolueno seco (40mL).

A mistura reacional foi deixada em refluxo, sob agitação e atmosfera de azoto durante 3h. A reação foi controlada por c.c.f. (acetato de etilo como eluente).

A solução castanha resultante foi arrefecida e o solvente foi evaporado no evaporador rotativo. Obteve-se um sólido castanho, o qual foi purificado em coluna de sílica com eluição de tolueno:acetato de etilo (2:0,1). É de referir que, para aplicar o produto na coluna, foi necessário fazer uma impregnação prévia do mesmo em sílica gel, devido à sua dissolução incompleta no sistema de eluentes utilizado. As frações que continham o produto foram evaporadas e secas sob vácuo. Obteve-se um sólido cristalino castanho-claro (2,1g; η = 64%); Ponto de fusão: (169,8-171,5)°C.

A caracterização do composto (**ver figuras A22-A27, Anexo A**) foi efetuada por FTIR, ^1H e ^{13}C RMN (1D e 2D).

FTIR (KBr) (cm^{-1}): 698 (v-(C-S-) tioéter); 1591 (v-(C=C) do anel aromático); 1188, 1392 e 1474 (v-(-N-C=S), bandas B, C e D, respetivamente[91]).

^1H RMN (CDCl_3) δ (ppm): 3,68 (6H, s, -N- $\underline{\text{CH}}_3$); 3,75 (4H, s, $\underline{\text{CH}}_2$ -S); 7,25-7,49 (10H, mp, Ar- $\underline{\text{H}}$).

^{13}C RMN (CDCl_3) δ (ppm): 43,54 (- $\underline{\text{CH}}_2$ -S); 45,90 (-N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 125,84-130,00 (Ar- $\underline{\text{C}}$ -); 144,94 (Ar- $\underline{\text{C}}$ -N-); 199,81 ($\underline{\text{C}}$ =S).

2.3.3.2 *N,N'*-díciclohexil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolditioamida (DMDCHTDGDTA)

Tendo em conta o procedimento anteriormente referido, fez-se reagir o reagente de *Lawesson* (2,42g; 0,006mol) em tolueno seco (100mL) e *N,N'*-díciclohexil -*N,N'*- dimetiltiodiglicolamida (2,00g; 0,059mol) em tolueno seco (20mL). A mistura reacional foi deixada em refluxo, sob agitação e atmosfera de azoto durante 3h. A reação foi controlada por c.c.f. (acetato de etilo como eluente).

A solução castanha resultante foi arrefecida e o solvente foi evaporado no evaporador rotativo. Obteve-se um sólido castanho, o qual foi purificado em coluna de sílica com eluição de tolueno:acetato de etilo (2:0,2). As frações que continham o produto foram evaporadas e secas sob vácuo. Obteve-se um líquido viscoso castanho-escuro (0,79g; η = 36%).

A caracterização do composto (ver figuras A28-31, Anexo A) foi efetuada por FTIR, ^1H e ^{13}C RMN (1D e 2D) e LC-MS.

FTIR (KBr) (cm^{-1}): 696 ($\nu(\text{C-S-})$ tioéter); 1113, 1375 e 1489 ($\nu(-\text{N-C=S})$, bandas B, C e D, respetivamente[91]).

^1H RMN (DMSO) δ (ppm): 1,13-1,75 (20H, mp, ciclohexilo- CH_2); 2,29 (Ar- CH_3 sinal do solvente da reação, tolueno); 2,50 (H residual do solvente DMSO); 3,11 e 3,18 (6H, s, -N- CH_3 , *syn* e *anti*); 4,05 e 4,20 (4H, s, - $\text{CH}_2\text{-S}$, *syn* e *anti*); 4,07 e 5,22 (2H, mp, ciclohexilo-C-(H)-N-, *anti* e *syn*).

^{13}C RMN (CDCl_3) δ (ppm): 24,97-25,56 e 28,54-30,37 (ciclohexilo- CH_2); 34,05 e 36,66 (-N- CH_3 , *syn* e *anti*); 42,39; 42,62; 43,35 e 43,48 ($\text{CH}_2\text{-S}$); 61,04 e 61,80 (ciclohexilo-C-(H)-N-, *syn* e *anti*); 195,98; 196,12; 196,25 e 196,34 (-C=S).

LC-MS (m/z): Tempo de retenção 1,8 minutos, com um teor correspondente a 60%.

373 $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)\text{-C(S)-CH}_2)_2\text{-S} + \text{H}]^+$; 202 $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)\text{-C(S)-CH}_2)\text{-S}]^+$.

2.4 Estudos de extração/reextração

Após adequada síntese e caracterização dos diferentes extratantes, procedeu-se então à investigação das suas capacidades extrativas para a recuperação de iões metálicos selecionados (Ag(I), Pt(IV), Pd(II), Rh(III)).

Relativamente às condições experimentais adotadas para os estudos preliminares de extração, os compostos derivados de ditiomalonamida foram dissolvidos em 1,2-DCE, a uma concentração de 0,03M; no entanto, também se testou tolueno como diluente. Para os extratantes de tipo dialquiltioamida, utilizou-se uma concentração de 0,03M em tolueno, mas também se experimentaram diluentes comerciais, tais como, queroseno e *Shellsol D-70*[®] com 10% de 1-decanol (v/v). Utilizaram-se concentrações de 0,02M em tolueno para o derivado de tiodiglicolamida, a DMDCHTDGA, e também para os derivados de tiodiglicolditioamida.

As fases aquosas consistiram em soluções de ácido clorídrico, com diferentes concentrações, contendo os referidos iões metálicos. Cada uma destas soluções aquosas continha cerca de 100mg/L num dado ião metálico.

Em termos das condições experimentais de extração/reextração gerais utilizadas neste trabalho, todas as misturas entre as fases aquosas e orgânicas foram realizadas em *erlenmeyers* rolhados com agitação constante (900-1100rpm), à temperatura ambiente e durante alguns min, dependendo do extratante a ser estudado. Utilizaram-se iguais volumes de fase orgânica e de fase aquosa (A/O=1); por vezes, dependendo do tipo de estudo, também foi necessário utilizar diferentes volumes de cada fase. Após o tempo de contacto pré-estabelecido, a mistura foi transferida para uma ampola de decantação e aguardou-se a consequente separação de fases. As duas fases foram filtradas, por forma a evitar qualquer contaminação de uma fase para a outra.

A concentração dos iões metálicos presente em cada uma das fases aquosas, antes e após as extrações/reextrações, foi determinada por EAA. A concentração dos iões metálicos na fase orgânica foi calculada por balanço mássico. No caso dos estudos em que coexistiam diferentes metais em solução utilizou-se a técnica de ICP-AES como método de análise.

2.4.1 Derivados de *N,N,N',N'*-tetraalquilditiomalonamida

Avaliou-se a reprodutibilidade do método de extração realizado ao longo do trabalho de Mestrado[1,89], por repetição de alguns ensaios de extração de 100mg/L de Ag(I) de diferentes soluções aquosas cloretadas acídicas, variando-se a concentração de HCl entre 3,0 e 8,0M. A concentração dos dois extratantes foi de 0,03M em 1,2-DCE.

De forma a avaliar a eficiência de extração dos dois derivados de ditiomalonamida para Ag(I) quando dissolvidos noutro diluente, estes foram também testados em tolueno, com concentração de 0,03M.

No estudo de reextração de Ag(I) utilizou-se uma solução aquosa estabilizada de tiosulfato de sódio[1,89].

As condições experimentais adotadas e o método analítico estão descritos no **tópico 2.4**, sendo que para este caso utilizaram-se iguais volumes de fase orgânica e de fase aquosa (A/O=1) com um tempo de contacto de 30min.

Para os estudos de extração da Pt(IV), prepararam-se várias soluções aquosas acídicas contendo 100mg/L de Pt(IV), variando a concentração de HCl entre 4,0 e 8,0M.

Para as fases orgânicas prepararam-se soluções com 0,03M de cada extratante em 1,2-DCE, e também em tolueno.

Testaram-se diferentes fases aquosas de reextração, tais como HCl 1,0M e 10,0M, solução estabilizada de tiosulfato de sódio, tiourea 0,1M em 5,0M HCl, tiourea 0,75M em 1,0M e também em 5,0M HCl, água destilada, tiocianato de amônio 2,0M, HNO₃ 4,0M, hidróxido de sódio 1,0M e tiocianato de potássio 0,1M em 1,0M HCl.

As condições experimentais de extração e reextração, bem como o método analítico de determinação do conteúdo metálico das fases aquosas, foram idênticos aos utilizados para a Ag(I).

Para os estudos de extração de Pd(II) prepararam-se várias soluções aquosas acídicas contendo 100mg/L de Pd(II), variando-se a concentração de HCl entre 1,0 e 8,0M.

As fases orgânicas dos dois extratantes foram preparadas com uma concentração de 0,03M em tolueno.

As condições experimentais e de análise foram idênticas às utilizadas nos ensaios de extração de Ag(I).

No caso da extração de Rh(III), prepararam-se diferentes soluções aquosas de 100mg/L de Rh(III) em 1,0M, 5,0M e 7,0M HCl.

As fases orgânicas dos dois extratantes foram preparadas a uma concentração de 0,03M em tolueno.

As condições experimentais e de análise foram idênticas às utilizadas nos ensaios anteriores.

2.4.2 Derivados de *N,N,N',N'*-tetraalquiltiodiglicolditioamida

Realizaram-se estudos preliminares de extração com vista a investigar a capacidade extrativa dos dois compostos derivados de tiodiglicolditioamida, DMDPHTDGDTA e DMDCHTDGDTA, ambos com concentração 0,02M em tolueno, para a recuperação de íons metálicos selecionados (Ag(I), Pt(IV), Pd(II), Rh(III)).

As fases aquosas consistiram em soluções de HCl com diferentes concentrações contendo os referidos íons metálicos. Cada uma destas soluções aquosas continha cerca de 100mg/L num dado íon metálico.

Para avaliar a capacidade extrativa da DMDCHTDGDTA em tolueno perante Pd(II), prepararam-se algumas soluções aquosas acídicas contendo 100mg/L de Pd(II), variando a concentração de HCl entre 1,5M e 7,0M. Para extrair Ag(I) as concentrações em HCl variaram entre 3,0 e 8,0M. Para Pt(IV) testaram-se apenas duas concentrações em HCl, 2,0M e 6,0M. Ensaiou-se a extração de Rh(III) de HCl 5,0M.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Testou-se a DMDPHTDGDTA para a extração de Pd(II) de soluções de HCl entre 1,5 e 7,0M, e para a extração de Pt(IV) de HCl entre 2,0M e 8,0M.

As condições experimentais de extração e o método de análise foram idênticos aos indicados no **tópico 2.4**. Utilizaram-se iguais volumes de fase orgânica e de fase aquosa (A/O=1), agitação constante (900-1100rpm), temperatura ambiente e tempo de contacto de 30min.

2.4.3 Derivados de *N,N*-dialquiltioamida

As soluções de *N*-fenil-*N*-metilooctantioamida (MPHTA) e de *N*-ciclohexil-*N*-metilooctantioamida (MCHTA) foram preparadas em tolueno, com uma concentração de 0,03M, e por conseguinte realizaram-se estudos preliminares de extração/reextração por forma a avaliar as suas capacidades extrativas para a recuperação de iões metálicos seleccionados (Ag(I), Pt(IV), Pd(II), Rh(III)).

As fases aquosas consistiram em soluções de HCl a diferentes concentrações contendo os referidos iões metálicos. Cada uma destas soluções aquosas continha cerca de 100mg/L num dado ião metálico.

As condições experimentais adotadas e o método analítico estão descritos no **tópico 2.4**, sendo que para este caso utilizaram-se iguais volumes de fase orgânica e de fase aquosa (A/O=1) com um tempo de contacto de 30min.

Com os estudos preliminares de extração foi possível observar a melhor capacidade extrativa destes compostos para o Pd(II) em detrimento dos outros metais acima referidos. Assim sendo, a investigação subsequente foi orientada no intuito de avaliar os diversos fatores que poderão estar envolvidos na maior capacidade extrativa destes compostos para o Pd(II).

- **Extração de Paládio(II)**

2.4.3.1 Determinação do tempo necessário para os sistemas atingirem o equilíbrio

Realizaram-se extrações durante períodos de tempo previamente estabelecidos: 1, 2, 5, 15, 30, 60 e 120min.

Prepararam-se duas fases aquosas com 100mg/L de Pd(II), com concentração de 1,5M e 4,5M em HCl.

Transferiram-se 10mL da solução aquosa de HCl 1,5M contendo cerca de 100mg/L em Pd(II) para um *erlenmeyer*, e adicionaram-se 10mL da solução orgânica, o extratante MPHTA em tolueno, com uma concentração de 0,03M.

As misturas foram agitadas durante os tempos anteriormente referidos, numa placa de agitação, com uma rotação entre 900 e 1100rpm. Após cada tempo estabelecido, a mistura foi transferida para uma ampola de decantação e aguardou-se a consequente separação de fases. A fase orgânica, que supostamente está carregada com Pd(II), fica na parte superior, sobre a fase aquosa supostamente esgotada em Pd(II). As duas fases foram filtradas, de modo a eliminar quaisquer vestígios da outra fase.

Repetiu-se idêntico procedimento com a outra fase aquosa de HCl 4,5M. Realizaram-se experiências semelhantes para a MCHTA em tolueno, com uma concentração de 0,03M.

A concentração de Pd(II) presente em cada uma das fases aquosas, antes e após as extrações, foi determinada por EAA. Nesta análise, a leitura da absorvância foi feita em triplicado e também em todos os estudos posteriores.

2.4.3.2 Reextração

Testaram-se diferentes fases aquosas de reextração para recuperação de Pd(II), tais como tioureia 0,1M em 1,0M HCl, NH₃ 0,5M, HCl 1,0M, NaCl 0,5M e somente água destilada. Procedeu-se à reextração das fases orgânicas carregadas com Pd(II), ou seja, após o procedimento de extração, cada fase orgânica carregada foi posta em contacto com as diferentes fases aquosas preparadas. As condições experimentais adotadas e o método analítico estão descritos no **tópico 2.4**, sendo que para este caso utilizaram-se iguais volumes de fase orgânica e de fase aquosa (A/O=1) com um tempo de contacto de 30min.

2.4.3.3 Reações de extração

Foram efetuados estudos de extração de Pd(II) de forma a avaliar a influência de alguns parâmetros experimentais no processo extrativo. As condições experimentais adotadas e o método analítico estão descritos no **tópico 2.4**, sendo que para este caso utilizaram-se iguais volumes de fase orgânica e de fase aquosa (A/O=1), e o tempo de contacto entre as fases aquosas e orgânicas foi de 30min.

2.4.3.3.1 Efeito da concentração do extratante na fase orgânica

Efetuararam-se estudos para averiguar a proporção estequiométrica dos dois compostos em relação ao Pd(II) extraído.

Como fase orgânica utilizaram-se diferentes concentrações dos extratantes em tolueno. No caso da MPHTA, as concentrações variaram entre $2,8 \times 10^{-3} \text{M}$ e $7,2 \times 10^{-4} \text{M}$, e para a MCHTA entre $2,8 \times 10^{-3} \text{M}$ e $1,2 \times 10^{-3} \text{M}$. Testaram-se duas fases aquosas com diferentes concentrações em HCl, 1,5M e 4,5M, contendo cada uma cerca de 100mg/L em iões Pd(II).

2.4.3.3.2 Efeito da concentração de ácido na fase aquosa

Este estudo foi realizado com o intuito de averiguar o modo como a concentração de ácido na fase aquosa, mantendo constante a concentração em iões cloreto a 1,5M e 4,5M, influencia a extração de 100mg/L de Pd(II) pela MPHTA e MCHTA 0,03M em tolueno, respetivamente.

Para este efeito, as fases aquosas de Pd(II) consistiram em misturas binárias de HCl e NaCl com diferentes concentrações.

2.4.3.3.3 Efeito da concentração em iões cloreto na fase aquosa

Este estudo teve como objetivo averiguar o modo como a variação da concentração em iões cloreto (1,7-5,5M) na fase aquosa, e mantendo constante a concentração em iões H^+ a 1,5M, influencia a extração de 100mg/L de Pd(II) para os dois extratantes, com uma concentração de 0,03M em tolueno.

Para este efeito, as fases aquosas de Pd(II) foram misturas binárias de HCl e NaCl com diferentes concentrações.

2.4.3.3.4 Estudos espectroscópicos

Para uma melhor perceção de quais as reações envolvidas no processo de extração de Pd(II) pelos extratantes realizaram-se estudos espectroscópicos por aplicação de RMN e UV-Vis.

Transferiram-se 15mL de HCl 4,5M para um *erlenmeyer* e adicionaram-se 15mL de 0,03M MPHTA em tolueno. A mistura foi agitada durante 30min entre 900 e 1100 rpm. Após separação das fases, secou-se a fase orgânica com sulfato de magnésio anidro, filtrou-se a solução e evaporou-se o solvente. Analisou-se o resíduo por espectroscopia de ^1H e ^{13}C RMN, por dissolução em clorofórmio deuterado.

Adotou-se um procedimento semelhante para o contacto entre as soluções 0,03M MPHTA em tolueno e HCl 8,0M.

Analisaram-se também por RMN algumas fases orgânicas carregadas com Pd(II) após extração, assim como as fases orgânicas de carregamento máximo obtidas na etapa final dos estudos de isotérmica de equilíbrio de extração reportadas na **subsecção 2.4.3.4**, a seguir.

A técnica de espectroscopia de UV-Vis foi utilizada para analisar algumas fases orgânicas carregadas após extração de Pd(II), por forma a identificar as possíveis espécies de Pd(II) que poderiam existir em solução. As situações investigadas serão reportadas mais em pormenor na secção respetiva de apresentação e discussão de resultados.

2.4.3.3.5 Determinação de densidades de soluções e de volumes molares dos extratantes

O estudo da variação da densidade de soluções com a composição teve como objetivo determinar os volumes molares aparentes dos derivados de *N,N*-dialquiltioamida em tolueno, para avaliar as interações soluto-soluto, soluto-solvente em solução, sendo as moléculas de extratante o soluto, e o solvente o diluente. Esta informação é muito relevante do ponto de vista do conhecimento das reações de extração metálica, pois permite avaliar a ocorrência ou não de fenómenos de agregação molecular dos compostos orgânicos previamente à sua atuação como extratantes.

Prepararam-se várias soluções dos dois extratantes derivados de *N,N*-dialquiltioamida em balões volumétricos de 10mL, com diferentes molalidades ($m \pm 0,001\text{g}$). Para o caso da MCHTA as molalidades variaram entre 0,0014 e 0,0059mol/kg, para a MPHTA entre 0,0011 e 0,0040mol/kg.

Neste estudo, recorreu-se à técnica de densitometria de oscilação mecânica para a determinação da densidade das misturas binárias tolueno/extratante, assim como para os dois componentes puros. Esta técnica envolve o uso de um densímetro de tubo vibrante, que contém uma célula oca em forma de U, tendo as leituras sido realizadas à pressão atmosférica e a temperatura constante ($25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$).

O funcionamento do densímetro de tubo vibrante tem por base a variação da frequência natural de um oscilador mecânico, excitado eletricamente, com a massa de líquido nele contida[93], ou seja, mede-se o período de oscilação do tubo contendo a solução, sendo o mesmo previamente calibrado com padrões, neste caso água *Millipore* tipo 1 e ar seco. O período é uma função da massa do sistema utilizado, e como o volume de amostra é constante (volume do tubo), o período

é função da densidade da amostra. A célula vibrante comporta-se como um oscilador harmónico linear, e o período de oscilação do densímetro, τ , é dado por (Eq. 2.4.3.3.5-A)[93],

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{M + \rho V}{k}} \quad (\text{Eq. 2.4.3.3.5-A})$$

sendo M a massa do oscilador vazio, ρ a densidade da amostra, V o volume interno da célula cheia com o líquido de densidade desconhecida e k a constante força do oscilador. Considerando o quadrado de τ resulta a Eq. 2.4.3.3.5-B,

$$\tau^2 = \frac{4\pi^2 M}{k} + \frac{4\pi^2 V \rho}{k} \quad (\text{Eq. 2.4.3.3.5-B})$$

onde se identifica uma relação linear de τ^2 com ρ , com ordenada na origem A e declive B, ou seja,

$$A = \frac{4\pi^2 M}{k} \text{ e } B = \frac{4\pi^2 V}{k}$$

sendo A e B constantes características do densímetro. Rearranjando a equação em ordem a ρ , obtém-se a Eq. 2.4.3.3.5-C.

$$\rho = \frac{\tau^2 - A}{B} \quad (\text{Eq. 2.4.3.3.5-C})$$

Substituindo,

$$\rho_{H_2O} = \frac{\tau_{H_2O}^2 - A}{B} \text{ e } \rho_{ar} = \frac{\tau_{ar}^2 - A}{B}$$

e resolvendo o sistema de duas equações a duas incógnitas, é possível obter a Eq. 2.4.3.3.5-D, que corresponde à equação de determinação de densidade da solução, ρ ,

$$\rho = \left(\frac{\rho_{H_2O} - \rho_{ar}}{\tau_{H_2O}^2 - \tau_{ar}^2} (\tau^2 - \tau_{H_2O}^2) + \rho_{H_2O} \right) \quad (\text{Eq. 2.4.3.3.5-D})$$

sendo ρ_{ar} e ρ_{H_2O} , os valores na literatura[93] das densidades do ar e da água, respetivamente, à temperatura de 25°C, e τ_{H_2O} e τ_{ar} os valores do período de oscilação da água e do ar, respetivamente; τ é o período de oscilação da solução mistura.

Para a determinação do período de oscilação fizeram-se, pelo menos, dois ensaios independentes para cada solução, bem como com as amostras de água e/ou ar seco, tendo o cuidado de garantir a ausência de bolhas de ar na célula.

Antes de cada determinação de ρ é feita a calibração do densímetro com água *Millipore* e ar seco, sendo ainda determinada a densidade do solvente tolueno.

A densidade do ar, ρ_{ar} , foi determinada com base na Eq. 2.4.3.3.5-E,

$$\rho_{ar} = \frac{[0,348444p - (0,0025t - 0,020582)H]}{273,15 + t} \quad (\text{Eq. 2.4.3.3.5-E})$$

onde ρ_{ar} é a densidade do ar em kg/m^3 , p a pressão atmosférica em hPa, e t e H são a temperatura em $^{\circ}\text{C}$ e humidade relativa do ar dada em %, respetivamente. Considerou-se como valor de densidade da água a 25°C $\rho_{\text{água}} = 997,0413 \text{ kg/m}^3$ [93]. Os valores determinados foram convertidos para g/cm^3 aplicando o respetivo fator de conversão 10^{-3} .

Para a determinação do volume molar da solução, \bar{V} , utilizaram-se os valores médios de densidade, ρ , e as massas de soluto, m_B , e solvente, m_A , presentes nas soluções em estudo, **Eq. 2.4.3.3.5-F**,

$$\bar{V} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{m_B + m_A}{n_{total}} \right) \quad (\text{Eq. 2.4.3.3.5-F})$$

sendo que ρ é a densidade em g/cm^3 e n_{total} o número total de moles em solução.

Determinou-se também o volume molar aparente do soluto, $V_{\phi,B}(\text{cm}^3/\text{mol})$, com base na **Eq. 2.4.3.3.5-G**,

$$V_{\phi,B} = \frac{1000(\rho - \rho_A)}{m\rho\rho_A} + \frac{M_B}{\rho} \quad (\text{Eq. 2.4.3.3.5-G})$$

onde ρ e ρ_A são, respetivamente, as densidades da solução e do solvente (tolueno), m a molalidade do soluto (extratante), e M_B a massa molar do soluto (extratante)[94,95].

A variação do volume molar aparente com a concentração permite examinar o que acontece quando a composição da esfera de solvatação do soluto é progressivamente enriquecida com solvente, a partir de \bar{V}_B^{∞} a uma situação de ausência de interação soluto-solvente, correspondente ao volume molar do soluto ($\bar{V}_B^0 = \frac{M_B}{\rho_B}$).

A partir do volume molar aparente a diluição infinita e do volume molar do soluto (V_B^0), obtido diretamente através da medição da densidade do soluto ou por extrapolação do volume molar da solução, é possível calcular, pela diferença entre estes dois parâmetros, o volume molar de excesso a diluição infinita ($V_B^{E,\infty}$), **Eq. 2.4.3.3.5-H**.

$$V_B^{E,\infty} = \bar{V}_B^{\infty} - V_B^0 \quad (\text{Eq. 2.4.3.3.5-H})$$

Neste contexto, o $V_B^{E,\infty}$ permite avaliar a natureza atrativa e/ou repulsiva, e ordem de grandeza das interações específicas soluto-solvente[94].

2.4.3.4 Isotérmicas de equilíbrio de extração

Construíram-se isotérmicas de equilíbrio de extração de modo a identificar a capacidade máxima de carregamento de Pd(II) para os dois extratantes derivados de tioamida.

As condições experimentais adotadas e o método analítico estão descritos no **tópico 2.4**, sendo que para este caso utilizaram-se diferentes razões de fase orgânica e fase aquosa ($A/O=2$ e 3) com um tempo de contacto de 30min.

Realizaram-se onze extrações sucessivas usando sempre uma fase aquosa “fresca” contendo 100mg/L de Pd(II) em 4,5M HCl, em contacto com a mesma fase orgânica de MPHTA 0,03M em tolueno.

Para o caso da MCHTA em tolueno, a concentração utilizada foi de 0,033M. Efetuaram-se sete carregamentos sucessivos, usando-se uma fase aquosa “fresca” com uma concentração em Pd(II) de 200mg/L em 4,5M HCl. O tempo de contacto das fases foi de 30min, sendo a razão de fases $A/O=2$, e usando-se uma agitação constante entre 900 e 1100rpm.

Realizaram-se estudos de reextração de Pd(II) após carregamento. A fase orgânica de MPHTA carregada com Pd(II) foi contactada com uma fase aquosa de tioureia 0,1M em 1,0M HCl. Utilizou-se uma razão de fases $A/O=3$, e agitou-se durante 30min (900 e 1100rpm). Para a MCHTA em tolueno e carregada com Pd(II), fez-se o contacto com uma fase aquosa de tioureia 2,0M em 2,0M HCl, durante 30min e a uma agitação constante (900 e 1100rpm), sendo a razão de fases $A/O=1$.

2.4.3.5 Reutilização das fases orgânicas

Os ensaios de reutilização envolvendo a MPHTA e a MCHTA consistiram na realização de um mínimo de quatro ciclos consecutivos de extração/reextração. Após cada reextração com tioureia 0,1M em 1,0M HCl, a fase orgânica (0,03M) supostamente esgotada, foi posta em contacto com uma nova fase aquosa de HCl 1,5M contendo cerca de 100mg/L em Pd(II). Repetiu-se idêntico procedimento envolvendo uma solução de 100mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M.

As condições experimentais adotadas e o método analítico estão descritos no **tópico 2.4**, sendo que para este caso utilizaram-se iguais volumes de fase orgânica e de fase aquosa ($A/O=1$) com um tempo de contacto de 30min.

2.4.3.6 Seletividade para o Pd(II)

Avaliou-se a capacidade seletiva dos dois extratantes para o Pd(II) com uma concentração de 0,03M em tolueno, quando o ião metálico se encontra na presença de outros metais (Pt(IV), Rh(III), Fe(III) e Al(III)) em solução.

Prepararam-se cinco fases aquosas com diferentes combinações dos metais em estudo, usando duas concentrações diferentes de HCl, 4,0M e 6,0M. As fases aquosas cloretadas acídicas foram as seguintes:

- Combinação binária de 100mg/L de Pd(II) e 100mg/L de Pt(IV);
- Combinação ternária de 100mg/L de Pd(II), 100mg/L de Pt(IV) e 100mg/L de Rh(III);
- Combinação quaternária de 100mg/L de Pd(II), 100mg/L de Pt(IV), 100mg/L de Rh(III) e 500mg/L de Fe(III);
- Combinação quaternária de 100mg/L de Pd(II), 100mg/L de Pt(IV), 100mg/L de Rh(III) e 500mg/L de Al(III);
- Combinação dos cinco metais em solução, 100mg/L de Pd(II), 100mg/L de Pt(IV), 100mg/L de Rh(III), 500mg/L de Fe(III) e 500mg/L de Al(III).

Cada uma das fases aquosas foi agitada com uma dada solução orgânica durante 30min numa placa de agitação com velocidade constante entre 900 e 1100 rpm, razão de fases A/O=1 e à temperatura ambiente.

Após cada extração realizou-se uma pré-lavagem da fase orgânica carregada com água destilada, separou-se cada uma das fases, e de seguida procedeu-se à reextração de Pd(II) da fase orgânica supostamente carregada usando como fase aquosa de reextração uma solução de tiourea 0,1M em 1,0M HCl.

A concentração de cada ião metálico, presente em cada uma das fases aquosas, antes e após as extrações, após as lavagens e reextrações, foi determinada por ICP-AES.

2.4.3.7 Extração com outros diluentes

Este estudo teve como objetivo testar alguns diluentes comerciais utilizados no processo extrativo pelas indústrias de hidrometalurgia, tais como queroseno e *Shellsol*[®] D70.

Preparou-se uma solução aquosa contendo cerca de 100mg/L de Pd(II) em 4,5M HCl.

No caso das fases orgânicas, a MCHTA foi preparada usando uma concentração 0,03M em queroseno com 10% decanol (v/v). Para a MPHTA, a concentração foi 0,03M em *Shellsol*[®] D70 com 10% decanol (v/v).

Realizaram-se estudos de reutilização das fases orgânicas consistindo em quatro ciclos de extração/reextração.

A fase aquosa utilizada para a reextração de Pd(II) foi uma solução de tioureia 0,1M em 1,0M HCl.

Relativamente às condições experimentais e ao método de análise adotados para a extração/reextração, estes foram semelhantes aos indicados no **tópico 2.4**.

2.4.4 Derivado de *N,N,N',N'*-tetraalquiltiodiglicolamida

Para os derivados de tiodiglicolamida os estudos de extração/reextração debruçaram-se apenas num dos compostos, a DMDCHTDGA. Investigou-se a sua capacidade extrativa para Pd(II), uma vez que o grupo de investigação já tinha realizado um estudo exaustivo para a recuperação de Pt(IV), o que resultou na publicação dos resultados numa revista internacional com arbitragem[29]. Para o caso do Pd(II) apenas se sabia existir uma boa capacidade extrativa pela DMDCHTDGA. Foi com base neste pressuposto que se resolveu realizar investigação exaustiva aos parâmetros mais relevantes que influenciam o processo de extração/reextração de Pd(II).

- **Extração de Paládio(II)**

Realizaram-se estudos semelhantes aos efetuados para os derivados tioamida, por forma a comparar a capacidade destes três compostos na recuperação seletiva de Pd(II).

Todo o procedimento experimental adotado, assim como o método de análise, foram idênticos aos utilizados no estudo de extração de Pd(II) pelos dois derivados tioamida.

Primeiramente, realizaram-se estudos de extração de 100mg/L de Pd(II) de diferentes soluções aquosas cloretadas acídicas, com concentrações de HCl a variar entre 0,5M e 7,5M. O extratante foi dissolvido em tolueno com uma concentração 0,02M; utilizou-se uma razão de fases A/O=1, agitação constante entre 900 e 1100rpm durante 30min e à temperatura ambiente. As fases aquosas antes e após extração foram analisadas por EAA.

Para o processo de reextração testaram-se diferentes fases aquosas, tais como tioureia 0,1M em 1,0M HCl, NH₃ 13,0M e também 1,0 e 2,0M. Várias fases orgânicas carregadas foram colocadas em contacto com as diferentes fases aquosas preparadas, durante 30min, sob agitação

constante entre 900 e 1100rpm, usando A/O=1. A concentração de Pd(II) presente em cada uma das fases aquosas de reextração foi determinada por EAA.

2.4.4.1 Determinação do tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio

O procedimento foi em tudo semelhante ao da **subsecção 2.4.3.1**, assim como o método de análise, sendo que para este caso o extratante foi dissolvido em tolueno com uma concentração 0,02M; os tempos de equilíbrio foram 2, 5, 15, 30 e 60min.

2.4.4.2 Reações de extração

Para este estudo todo o procedimento experimental e o método de análise foram idênticos aos utilizados na **subsecção 2.4.3.3**, sendo que o tempo de contacto para as extrações foi de 15min, enquanto para as reextrações foi de 30min. Efetuaram-se estudos de extração de Pd(II) baseados em idênticos pressupostos aos citados na **subsecção 2.4.3.3**, de forma a avaliar a influência de alguns parâmetros experimentais no processo extrativo, tais como:

2.4.4.2.1 Efeito da concentração do extratante na fase orgânica

Como fase orgânica utilizaram-se diferentes concentrações do extratante em tolueno, variando entre 0,020M e 0,001M. A fase aquosa utilizada continha cerca de 100mg/L em Pd(II) com uma concentração em HCl de 4,5M.

2.4.4.2.2 Efeito da concentração de ácido na fase aquosa

Para esta investigação, as fases aquosas de Pd(II) com uma concentração de 100mg/L consistiram em misturas binárias de soluções de HCl e NaCl com diferentes concentrações, mantendo-se constante a concentração em iões cloreto a 4,5M e variando a concentração em HCl entre 1,0 e 4,5M. A concentração do extratante em tolueno foi de 0,004M.

2.4.4.2.3 Efeito da concentração em iões cloreto na fase aquosa

Para este estudo variaram-se as concentrações em iões cloreto entre 2,0 e 4,5M e manteve-se constante a concentração em iões H^+ a 1,5M nas fases aquosas contendo 100mg/L de Pd(II). A fase aquosa de Pd(II) foi composta por misturas binárias de soluções de HCl e NaCl com diferentes concentrações. A concentração do extratante em tolueno foi de 0,004M.

2.4.4.2.4 Estudos espectroscópicos

Os métodos espectroscópicos utilizados foram RMN, FTIR, FAR-IR, Raman e UV-Vis.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Transferiram-se 15mL de uma solução aquosa de HCl 4,5M para um *erlenmeyer* e adicionaram-se 15mL de DMDCHTDGA 0,004M em tolueno. A mistura foi agitada durante 15min entre 900 e 1100 rpm. Após separação das fases, secou-se a fase orgânica com sulfato de magnésio anidro, filtrou-se a solução e evaporou-se o solvente, e por conseguinte analisou-se o resíduo por espectroscopia de ^1H e ^{13}C RMN, utilizando-se clorofórmio deuterado como solvente.

Procedeu-se da mesma forma efetuando o contacto entre a solução do extratante e uma solução de HCl 8,0M.

Para aplicação das espectroscopias de RMN, FTIR, FAR-IR e Raman e considerou-se a fração orgânica saturada com Pd(II) (**subsecção 2.4.4.3**). A preparação das amostras envolveu idêntico procedimento ao adotado para aplicação da RMN. Traçaram-se também os espectros de RMN, FTIR e Raman do composto livre, para comparação direta.

A técnica de espectroscopia de UV-Vis foi utilizada para analisar algumas fases orgânicas carregadas com Pd(II), numa tentativa de recolher informação sobre as possíveis espécies de Pd(II) que poderiam existir em solução.

2.4.4.2.5 Determinação de densidades de soluções e de volumes molares do extratante

O estudo das interações extratante-diluyente e extratante-extratante foi semelhante ao reportado na secção correspondente descrita anteriormente, e que envolveu os derivados de tioamida. Prepararam-se várias soluções de DMDCHTDGA em balões volumétricos de 10mL com diferentes molalidades e massas conhecidas ($\pm 1\text{mg}$), sendo que o solvente utilizado foi o tolueno. As molalidades variaram entre 0,002 e 0,026mol/kg.

Efetuaram-se pelo menos duas leituras do período de oscilação para cada mistura binária, com concentração previamente conhecida, assim como para o tolueno, água e ar seco.

A DMDCHTDGA é sólida à temperatura ambiente, pelo que o seu volume molar (V_B^0) foi estimado por extrapolação do volume molar da solução ($\bar{V} = x_A V_A^0 + x_B V_B^0$) para a fração molar da soluto, $x_B = 1$.

2.4.4.3 Isotérmicas de equilíbrio de extração

Para a obtenção das isotérmicas de equilíbrio de extração efetuaram-se seis extrações sucessivas usando sempre uma fase aquosa “fresca” contendo 300mg/L de Pd(II) em 4,5M HCl,

em contacto com a mesma fração de extratante 0,02M em tolueno. A razão de fases utilizada foi de A/O=1, o tempo de contacto foi de 15min, e adotou-se uma agitação constante entre 900 e 1100rpm.

2.4.4.4 Reutilização das fases orgânicas

Os ensaios de reutilização consistiram em cinco ciclos consecutivos de extração/reextração. A fase orgânica foi preparada em tolueno com uma concentração de 0,02M, e a fase aquosa inicial continha cerca de 100mg/L em Pd(II) em HCl 4,5M. A solução aquosa de reextração utilizada foi 0,1M tioureia em 1,0M HCl.

2.4.4.5 Seletividade para o Pd(II)

Avaliou-se a capacidade seletiva da DMDCHTDGA (0,03M em tolueno) para Pd(II). Como fases aquosas utilizaram-se soluções com concentrações metálicas semelhantes às reportadas na **subsecção 2.4.3.6**, para HCl 4,0M e 6,0M.

Os procedimentos e o método de análise foram em tudo semelhantes aos descritos na **subsecção 2.4.3.6**. As misturas foram agitadas durante 15min numa placa, com agitação constante entre 900 e 1100 rpm, usando-se uma razão de fases A/O=1 e temperatura ambiente.

Após cada extração realizou-se uma pré-lavagem da fase orgânica carregada com água destilada, e de seguida procedeu-se à reextração usando tioureia 0,1M em 1,0M HCl.

A concentração de cada ião metálico, presente em cada uma das fases aquosas antes e após as extrações/lavagens/reextrações, foi determinada por ICP-AES.

2.5 Tratamento hidrometalúrgico de um catalisador industrial esgotado

Após o desenvolvimento de processos de extração líquido-líquido envolvendo os derivados de tioamida e tiodiglicolamida, evidenciados nas **secções 2.4.3** e **2.4.4**, respetivamente, que permitiram identificar uma ótima recuperação mútua e seletiva de Pd(II) de meios cloretados provenientes de soluções preparadas em laboratório, tentou-se então adaptar os referidos derivados (MCHTA e DMDCHTDGA) a soluções reais provenientes do tratamento hidrometalúrgico de um catalisador industrial esgotado. Assim, investigou-se o processo de lixiviação do catalisador, tendo as lixívias resultantes sido sujeitas a extração líquido-líquido com os sistemas anteriormente otimizados.

Esta etapa do projeto de Doutoramento foi essencialmente desenvolvida no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), e teve como principal objetivo a obtenção de soluções

aquosas reais através do tratamento hidrometalúrgico de um catalisador industrial esgotado (ver **tópico 2.2**), fornecido pela Repsol Polímeros SA, de Sines.

2.5.1 Lixiviação do catalisador industrial esgotado

Para o processo de lixiviação do catalisador foi necessário realizar quatro passos distintos. Primeiramente, a *fragmentação do material*, seguida da respetiva *análise granulométrica*. Prosseguiu-se com a *análise química elementar*, e só depois se efetuaram os estudos de *lixiviação* propriamente dita. O propósito é a obtenção de licores concentrados em Pd(II), que é o metal alvo que se quer recuperar, e com a menor quantidade possível dos outros elementos contidos originalmente no catalisador esgotado.

Como a dimensão das esferas era bastante considerável (20mm de diâmetro) admitiu-se que se deveria proceder a uma fragmentação prévia, para promover a exposição do material ao meio químico lixiviante através do aumento da área superficial onde a reação sólido/líquido ocorre. As esferas foram trituradas utilizando os equipamentos adequados citados na **secção 2.2.1**. Tendo em conta o diâmetro inicial de 20mm, prepararam-se dois tipos diferentes de amostra: uma mais fina que após trituração mostrou um diâmetro médio de 0,005mm, e outra menos fina, com diâmetro médio de 0,18mm.

2.5.2 Análise química elementar

A análise química elementar aplicada ao catalisador após fragmentação teve como objetivo determinar o teor de referência em paládio do material a processar. O fabricante forneceu informações sobre as quantidades relativas de cada metal no catalisador “fresco”[88]. Embora seja um catalisador (que, pelas suas propriedades, é sempre regenerado no final de cada reação) dado o seu tempo de utilização, supõe-se que terá perdido algum conteúdo metálico, daí o facto de ser identificado como catalisador esgotado.

A digestão das amostras (cerca de 1,0g, pesado rigorosamente em balança analítica) efetuou-se por um método de ataque num forno digestor em três fases:

✓ Colocou-se 1,0g do sólido moído no vaso de Teflon® e adicionaram-se 25mL de uma solução de água régia, HCl 37%:HNO₃ 65% = 3:1(v/v). O vaso foi fechado, colocado no forno microondas e mantido a uma pressão de 100psi durante 10min;

✓ Retirou-se o referido vaso do microondas, deixou-se arrefecer e adicionaram-se 10mL de uma solução de HF 48%. O recipiente foi introduzido novamente no forno, adotando-se as mesmas condições que na primeira fase;

✓ Retirou-se o referido vaso do microondas, deixou-se arrefecer e adicionaram-se 40mL de uma solução de H_3BO_3 5% (m/v). Introduziu-se novamente o vaso no forno, seguindo idênticas condições às da primeira fase. Esta última etapa destinou-se unicamente a estabilizar o excesso de HF livre (na forma de HBF_4) por forma a evitar a reação deste ácido com os utensílios e componentes de vidro.

O processo de digestão da amostra foi repetido mais três vezes, de modo a terem-se quatro soluções diferentes para se poder avaliar a repetibilidade do método.

Após arrefecimento, as soluções foram filtradas e o filtro com o sólido insolubilizado foi lavado com água. Esta água de lavagem foi adicionada à solução final obtida, que foi diluída com água desionizada num balão volumétrico de 100mL e enviada para análise por ICP-AES.

Este método é reconhecido como eficiente na dissolução completa da maioria dos metais presentes (nomeadamente o Pd) tal como se refere na literatura e também de acordo com a prática do laboratório onde foi desenvolvido este trabalho. Não é eficiente, contudo, na dissolução de fases sólidas refratárias (por exemplo, materiais cerâmicos, silicatos, etc). O alumínio, presente na forma de óxido, só é parcialmente atacado, mas tal facto não tem importância, porque a determinação do teor de Al(III) no catalisador não era pretendida. Aliás, sabe-se pelas informações do fornecedor[88], que esta amostra de catalisador é de Al_2O_3 (matriz/suporte) e contém teores de Pd(II) e Cr(III) de cerca de 0,03%, pelo que o teor em Al_2O_3 será próximo de 100%.

2.5.3 Ensaios de lixiviação

De modo a avaliar diferentes parâmetros no processo de lixiviação estudaram-se quinze sistemas diferentes (**L1 a L15**). Os parâmetros avaliados foram:

- ✓ Concentração de HCl: 1, 2, 4 e 6M;
- ✓ Tempo de reação: 10min/1h/2h/4h;
- ✓ Presença ou não de agente oxidante: HNO_3 1M e H_2O_2 1M;
- ✓ Temperatura: 27, 30, 40, 60, 80 e 95°C;
- ✓ Granulometria do sólido;
- ✓ Calcinação a 500°C;
- ✓ Razão líquido/sólido.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

O estudo sistemático do processo de lixiviação do catalisador foi realizado de acordo com a informação descrita nas **tabelas 2.5.3-A, 2.5.3-B e 2.5.3-C**, evidenciadas a seguir.

Tabela 2.5.3-A: Parâmetros investigados ao longo do processo da lixiviação e sua sistematização na 1ª série de ensaios.

Sistema Lixiviação	[HCl] (M)	Oxid.	[Oxid.] (M)	T (°C)	L/S (mL/g)	t (h)	Gran. (mm)*	Vel. Agit. (min⁻¹)	Calc. (°C)
L1	4	HNO ₃	1	80	8	4	0,18	250	-
L2	4	-	-	80	8	4	0,18	250	-
L3	6	-	-	80	8	4	0,18	250	-
L4	4	-	-	80	8	4	0,005	250	-
L5	6	-	-	95	8	4	0,18	250	-
L6	6	-	-	80	8	4	0,18	250	500
L7	6	-	-	40	8	4	0,18	250	-
L8	6	-	-	60	8	4	0,18	250	-
L9	6	-	-	60	4	4	0,18	250	-
L10	6	-	-	60	2	4	0,18	250	-

(mm)* = os valores correspondem ao diâmetro médio das partículas.

(-) = não utilizado

A título de exemplo procedeu-se da seguinte forma para o sistema **L1**:

Após montagem do reator adicionaram-se 160mL de uma solução mistura de HCl 4M e HNO₃ 1M, aqueceu-se até a temperatura pretendida de 80°C, e nesse momento foram adicionados 20g do sólido moído (diâmetro = 0,18mm) (**ver figura 2.2.1-A**). Iniciou-se a contagem do tempo reacional, mantendo-se a mistura sob agitação constante de 250rpm. Para avaliar a evolução dos rendimentos de lixiviação com o tempo foram recolhidas amostras da suspensão, aproximadamente 4mL, ao fim de 10min, 1h, 2h e 4h. As amostras foram centrifugadas, sendo que da solução límpida retiraram-se 2mL para um balão volumétrico de 10mL, perfazendo-se o volume com água destilada.

Determinou-se a concentração dos metais dissolvidos ao fim de cada tempo reacional acima referido através da técnica de ICP-AES.

No final do ensaio (4h) a suspensão foi filtrada, recolhendo-se a solução aquosa. O sólido residual foi lavado com água destilada abundante para remover a solução lixiviante impregnada, e seguidamente seco em estufa durante 5 dias a 55°C. O volume final de solução e o peso final do sólido foram determinados, para avaliar perdas e efetuar os balanços mássicos dos materiais. Para esse cálculo foram também considerados os volumes e pesos das amostras recolhidas, permitindo no final avaliar as perdas efetivas. As perdas de líquido podem ser atribuídas a fatores externos ao processo químico, nomeadamente à evaporação, principalmente ocorrida na fase da filtração devida à exposição ao ar da solução quente durante um período de tempo considerável. Por sua vez as perdas do sólido são explicadas pela dissolução parcial da matriz do catalisador (alumina).

Foi efetuado idêntico procedimento para todos os restantes sistemas de lixiviação, **L2** a **L10**.

Uma vez que se verificou que o sistema **L10** era o que apresentava melhores resultados, pois ao fim de 1h de lixiviação evidenciou um melhor compromisso entre uma boa dissolução do Pd(II) em detrimento de Al(III) e Cr(III), este ensaio foi repetido várias vezes por forma a obter-se uma quantidade adequada da solução aquosa (cerca de 2L). Numa fase posterior, foram realizados estudos de extração líquido-líquido com esta solução, com o intuito de recuperar o Pd existente; assim, a reação foi parada ao fim de 1h e a solução aquosa filtrada; obteve-se desta forma a solução **L10** pretendida.

Na 2ª série de ensaios, **tabela 2.5.3-B**, testou-se a possibilidade de atenuar alguns parâmetros reacionais (temperatura, natureza e concentração do agente oxidante), objetivando diminuir a solubilização do Al(III) e manter a lixiviação do Pd(II) a níveis elevados.

O procedimento experimental adotado para os sistemas **L11** a **L14** foi em tudo semelhante ao exemplo anteriormente descrito para o sistema **L1**.

Verificou-se que o sistema **L14** foi o que conduziu a melhores resultados. Ao fim de 10min de lixiviação, à temperatura ambiente, aproximadamente 27°C, o sistema **L14** evidenciou um melhor compromisso entre uma ótima dissolução do Pd(II), em detrimento de Al(III) e Cr(III). Este ensaio foi repetido várias vezes, durante 15min, por forma a obter-se uma quantidade adequada de solução (cerca de 2L). Numa fase posterior, foram realizados estudos de extração líquido-líquido por forma a recuperar o Pd(II) existente em solução.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Tabela 2.5.3-B: Parâmetros investigados ao longo do processo da lixiviação e sua sistematização na 2ª série de ensaios.

Sistema Lixiviação	[HCl] (M)	Oxid.	[Oxid.] (M)	T (°C)	L/S (mL/g)	t (h)	Gran. (mm)*	Vel.Agit. (min ⁻¹)
L11	2	H ₂ O ₂	1	60	2	4	0,18	250
L12	2	-	-	60	2	4	0,18	250
L13	2	H ₂ O ₂	1	40	2	4	0,18	250
L14	2	H ₂ O ₂	1	~27	2	4	0,18	250

(mm)* = os valores correspondem ao diâmetro médio das partículas. (-) Não utilizado

Tendo em conta os resultados obtidos nos sistemas de lixiviação **L1** a **L14**, resolveu-se então testar um outro sistema de lixiviação, **L15**, diminuindo ligeiramente a concentração de HCl, **tabela 2.5.3-C**, tendo como objetivo diminuir cada vez mais a solubilização do Al(III) e Cr(III) e mantendo a lixiviação de Pd(II) a níveis elevados.

Tabela 2.5.3-C: Condições experimentais do ensaio de lixiviação L15.

Sistema Lixiviação	[HCl] (M)	Oxid.	[Oxid.] (M)	T (°C)	L/S (mL/g)	t (min)	Gran. (mm)*	Vel.Agit. (min ⁻¹)
L15	1	H ₂ O ₂	1	~30	2	15	0,18	250

(mm)* = o valor corresponde ao diâmetro médio das partículas.

O procedimento experimental adotado foi semelhante ao descrito para os sistemas de lixiviação **L1** a **L14**. Obtiveram-se cerca de 800mL de solução, **figura 2.5.3-A**, que, numa fase posterior, foram sujeitos a estudos de extração líquido-líquido por forma a recuperar o Pd(II) existente em solução.



Figura 2.5.3-A: Exemplos de soluções reais obtidas após lixiviação.

Após o processo de lixiviação do catalisador, as soluções resultantes foram sujeitas a extração líquido-líquido, aplicando-se os melhores sistemas anteriormente encontrados, ou seja, tentaram-se adaptar os derivados MCHTA e DMDCHTDGA à recuperação de Pd(II) das soluções reais obtidas.

2.5.4 Recuperação de Pd(II) por extração líquido-líquido

2.5.4.1 *N*-ciclohexil-*N*-metiloctantioamida (MCHTA)

Avaliou-se a capacidade seletiva da MCHTA com uma concentração de 0,03M em tolueno, para a recuperação de Pd(II) da lixívia **L10** (ver tabela 2.5.3-A). A solução inicial continha cerca de 57 ± 2 mg/L de Pd(II), $0,80 \pm 0,05$ mg/L de Cr(III) e $15760,0 \pm 0,1$ mg/L de Al(III). Idêntico processo de extração líquido-líquido foi aplicado à lixívia **L14** (ver tabela 2.5.3-B), sendo que a solução inicial continha cerca de 54 ± 2 mg/L de Pd(II), $1,00 \pm 0,05$ mg/L de Cr(III) e $3539,0 \pm 0,1$ mg/L de Al(III). Por fim adotou-se procedimento semelhante para a extração líquido-líquido da lixívia **L15** (ver tabela 2.5.3-C), sendo que a solução inicial continha cerca de 53 ± 2 mg/L de Pd(II), $0,09 \pm 0,05$ mg/L de Cr(III) e $2889,0 \pm 0,1$ mg/L de Al(III).

Realizaram-se ensaios para a construção de isotérmicas de equilíbrio de extração, bem como experiências de reutilização.

Na investigação para a construção de isotérmicas de equilíbrio de extração avaliou-se a capacidade de carregamento em Pd(II) da MCHTA; realizaram-se oito extrações sucessivas com amostras de uma mesma fase aquosa “fresca” da lixívia **L10**, e também da **L14**, em contacto com a mesma amostra de fase orgânica de MCHTA 0,03M em tolueno, com o propósito de verificar qual a sua capacidade máxima de carregamento em Pd(II) na presença de Al(III) e Cr(III). A razão

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

de fases utilizada foi $A/O=3$, o tempo de contacto foi de 30min, com uma agitação constante de 1100rpm e à temperatura ambiente.

Repetiu-se idêntico procedimento para a obtenção de mais uma isotérmica de equilíbrio de extração mas usando-se como solvente a MCHTA 0,03M numa mistura de tolueno e 5% decanol (v/v). Usou-se apenas a lixívia **L10** como fase aquosa.

As fases orgânicas resultantes do estudo das duas isotérmicas com a lixívia **L10** foram sujeitas a reextração, usando-se como fase aquosa tioureia 0,1M em 1,0M HCl, razão de fases $A/O=3$, tempo de contacto de 30min e agitação constante de 1100rpm, à temperatura ambiente. A solução orgânica resultante da isotérmica de equilíbrio de extração com a solução de lixiviação **L14** também sofreu reextração, usando-se como fase aquosa tioureia 2,0M em 2,0M HCl, uma razão de fases $A/O=3$, tempo de contacto de 30min e agitação constante de 1100rpm, à temperatura ambiente. Todas as fases aquosas antes e após extração/reextração foram analisadas por ICP-AES.

Os ensaios de reutilização consistiram em oito ciclos de extração/reextração. Após cada reextração, a fase orgânica esgotada contactou com uma nova fase aquosa “fresca” da lixívia **L10**. Utilizou-se a mesma razão de fases ($A/O=1$), agitação constante de 1100rpm, durante 30min e à temperatura ambiente.

Para o processo de reextração utilizou-se uma solução aquosa de tioureia 0,1M em 1,0M de HCl, razão de fases $A/O=3$, agitação constante de 1100rpm durante 30min e à temperatura ambiente. Todas as fases aquosas antes e após extração/reextração foram analisadas por ICP-AES.

Foi adotado idêntico procedimento para o sistema **L14** em termos de ensaios de reutilização, sendo que apenas se efetuaram cinco ciclos de extração/reextração.

O sistema **L15** foi testado apenas em estudos de reutilização, realizando-se quatro ciclos de extração/reextração, com base no mesmo procedimento adotado para os ensaios de reutilização dos sistemas **L10** e **L14**.

2.5.4.2 *N,N'*-diciclohexil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolamida (DMDCHTDGA)

Avaliou-se a capacidade seletiva da DMDCHTDGA, com uma concentração de 0,02M em tolueno, para a recuperação de Pd(II) das lixívias **L10** e **L14** (ver tabelas 2.5.3-A e 2.5.3-B).

Tentaram-se aplicar condições idênticas às adotadas para a MCHTA, reportadas na **subsecção 2.5.4.1**: ensaios para obtenção de isotérmicas de equilíbrio de extração e perfis de reutilização, por forma a avaliar qual o extratante mais eficaz no processo de extração de Pd(II) de lixívia reais.

Nos estudos para a construção de isotérmicas de equilíbrio de extração avaliou-se a capacidade de carregamento em Pd(II) para a DMDCHTDGA 0,02M em tolueno; realizaram-se cinco extrações sucessivas, usando-se sempre uma fase aquosa “fresca” resultante da lixiviação **L10**. A razão de fases utilizada foi A/O=3, o tempo de contacto foi de 15min, com uma agitação constante de 1100rpm e à temperatura ambiente. No caso da lixívia **L14** efetuaram-se apenas quatro extrações sucessivas.

A fase orgânica resultante do estudo da isotérmica de equilíbrio de extração com a lixívia **L10** foi sujeita a reextração usando-se como fase aquosa tioureia 0,1M em 1,0M HCl, razão de fases A/O=3, tempo de contacto de 30min e agitação constante de 1100rpm, à temperatura ambiente. A solução orgânica resultante do contacto com a lixívia **L14** também foi sujeita a reextração usando-se uma solução de tioureia 2,0M em 2,0M HCl, razão de fases A/O=3, tempo de contacto de 30min e uma agitação constante de 1100rpm à temperatura ambiente.

Todas as fases aquosas antes e após extração/reextração foram analisadas por ICP-AES.

Os ensaios de reutilização consistiram em cinco ciclos de extração/reextração para a lixívia **L10** e quatro ciclos para a lixívia **L14**. Utilizou-se a mesma razão de fases (A/O=1), agitação constante 1100rpm, durante 15min e à temperatura ambiente.

Para o processo de reextração utilizou-se uma solução aquosa de tioureia 0,1M em 1,0M de HCl, razão de fases A/O=3, agitação constante 1100rpm, durante 30min e à temperatura ambiente.

Todas as fases aquosas antes e após extração/reextração foram analisadas por ICP-AES.

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Este capítulo inicia-se com uma sequência de discussão da síntese e caracterização de cada derivado obtido, e só em seguida se apresenta a respetiva análise dos resultados de extração/reextração destes derivados perante os metais selecionados.

3.1 Síntese e caracterização dos compostos

3.1.1 Derivados de *N,N,N',N'*-tetraalquilditiomalonamida

Estes compostos já foram alvo de estudo durante o trabalho de Mestrado[1,89], a DMDPHDTMA (4) e a DMDCHDTMA (5), tendo sido caracterizados por técnicas espectroscópicas, tais como FTIR, ESI-MS, ^1H e ^{13}C RMN.

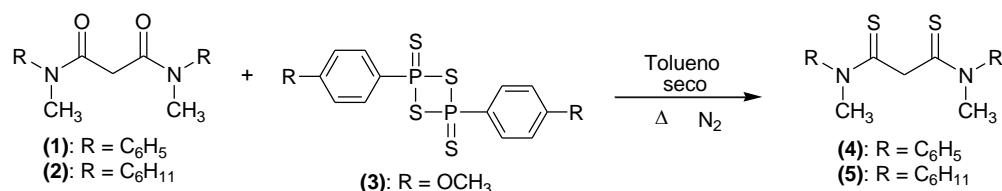


Figura 3.1.1-A: Esquema geral de síntese dos derivados de ditiomalonamida.

Repetiu-se o procedimento de síntese destes compostos de modo a obter quantidades adequadas para a investigação subsequente.

3.1.2 Derivados de *N,N*-dialquiltioamida

3.1.2.1 *N*-fenil-*N*-metiloctantioamida (MPHTA)

A MPHTA (7) foi obtida através da reação entre o reagente de Lawesson (3) e a *N*-fenil-*N*-metiloctanamida (6), usando-se tolueno seco como solvente.

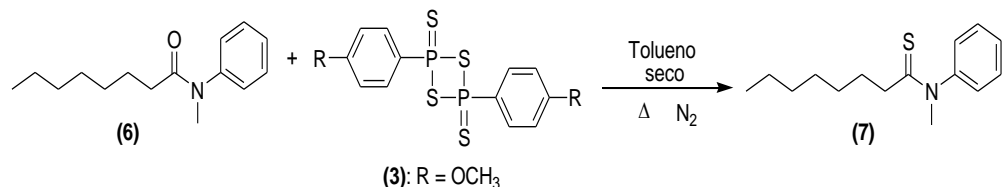


Figura 3.1.2.1-A: Esquema reacional de síntese da MPHTA (7).

A reação foi terminada ao fim de 4h, uma vez que se verificou por c.c.f. que já não havia o composto (6) em solução. Por c.c.f. também se observou que a mistura reacional continha mais do que um produto, o que era de esperar, pelo que foi necessário o uso de uma coluna cromatográfica para a purificação e isolamento do composto pretendido (7).

Com base no espectro de FTIR (**ver Figura A1, Anexo A**) a diferença mais notória e óbvia relativamente ao composto (**6**) é o desaparecimento da banda de elongação C=O. É de esperar a visualização da banda de elongação da ligação C=S, sendo que esta é menos polarizada do que a do grupo C=O e consideravelmente mais fraca. Em consequência, a banda não é intensa, aparecendo a baixas frequências, o que a torna mais suscetível de acoplamento com bandas de outras ligações na molécula.

Nos espectros de compostos que possuem o grupo C=S ligado a um átomo de azoto, de um modo geral, observa-se uma banda atribuível à elongação da ligação C=S entre $1020\text{--}1250\text{cm}^{-1}$, mas também são visíveis bandas na região entre $700\text{--}1563\text{cm}^{-1}$, que podem ser atribuídas às vibrações envolvendo a interação entre as elongações C=S e C-N[96].

A caracterização dos compostos contendo um grupo tioamida tem sido alvo de vários estudos e publicações[91,97–100], e resultados apresentados e discutidos por vários autores estão frequentemente em desacordo. Com base na correlação de espectros de infravermelho na literatura[91] correspondentes a compostos contendo grupos tiocarbonilo, conclui-se que nos compostos em que o grupo C=S está ligado a um ou a dois átomos de azoto não é possível localizar uma banda única de vibração C=S. Assim, foram identificadas três bandas, que usualmente aparecem na região entre $1395\text{--}1570\text{cm}^{-1}$, $1260\text{--}1420\text{cm}^{-1}$ e $940\text{ a }1140\text{cm}^{-1}$, devido a várias interações. Estas bandas são designadas “-N-C=S, bandas B, C, D”[91], respetivamente.

No espectro de FTIR do composto (**7**) foi possível identificar bandas de elongação a 1466 , a 1379 e a 1198cm^{-1} , as quais poderão corresponder à vibração -N-C=S relativa às bandas B, C e D, respetivamente. A 1595cm^{-1} verifica-se a banda correspondente à elongação da ligação C=C do anel aromático, assim como as bandas de deformação e elongação da ligação C-H do mesmo a 700 , 771 e 3033cm^{-1} . A 2854 , 2925 e a 2954cm^{-1} aparecem as bandas correspondentes às elongações das ligações C-H alifáticas.

Nos espectros de ^1H e ^{13}C RMN (**ver Figuras A2 e A3, Anexo A**) foi possível identificar os sinais correspondentes aos prótons e carbonos da molécula, os quais estão apresentados na **tabela A1 (Anexo A)**. Os valores de integração dos picos comparativamente aos do material de partida (**6**) são semelhantes, o que era de esperar. A diferença notória é o valor dos desvios químicos, o que também é de esperar devido à substituição do átomo de oxigénio pelo de enxofre, pois os prótons sofrem um desvio para campo magnético mais baixo, ou seja, tornam-se mais desblindados,

facto este que terá muito a ver com o maior tamanho do átomo do enxofre, apesar de este ser menos eletronegativo que o oxigénio.

No espetro de ^{13}C RMN também é possível verificar que o composto (7) foi obtido com sucesso, pois novamente, comparando com o material de partida (6), verifica-se uma semelhança dos sinais correspondentes a cada átomo de carbono, embora com ligeiros desvios para campo magnético baixo, ou seja, estão mais desblindados e, mais importante ainda, verifica-se o desaparecimento do sinal pertencente ao átomo de carbono do carbonilo da amida, aparecendo outro a 206,39ppm, o qual exibe um valor característico para o átomo de carbono do grupo tiocarbonilo.

Na análise por GC-MS (ver Figura A4, Anexo A), tendo em conta o cromatograma verifica-se um pico intenso, com um tempo de retenção de 17,76min e com teor correspondente a 88%. No respetivo espetro de massa verifica-se o pico correspondente ao ião molecular, de razão massa/carga $[\text{M}]^+$ 249. Observam-se, também outros picos com razões m/z variáveis, que corresponderão às diferentes fragmentações da molécula. Na figura 3.1.2.1-B estão identificados esquematicamente o ião molecular e os prováveis iões fragmento correspondentes aos picos detetados no espetro de massa.

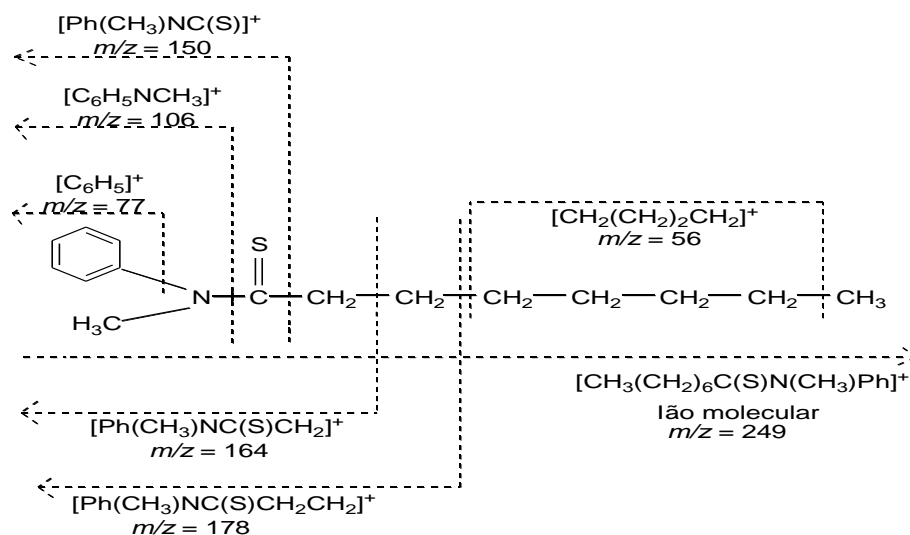


Figura 3.1.2.1-B: Esquema geral das atribuições de composição de alguns iões fragmento da MPHTA.

Alguns dos mecanismos que poderão justificar o aparecimento dos picos mais intensos no correspondente espetro de massa encontram-se incluídos no Anexo A, Figuras A6-A8.

3.1.2.2 *N*-ciclohexil-*N*-metiltoantioamida (MCHTA)

A MCHTA (**9**) foi obtida com base no procedimento descrito na **subsecção 2.3.2.2**.

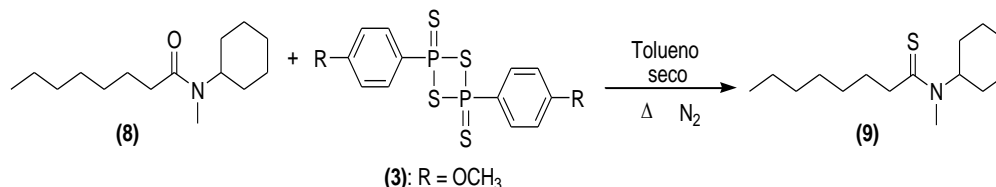


Figura 3.1.2.2-A: Esquema reacional de síntese da MCHTA (**9**).

A reação foi terminada ao fim de 2h, uma vez que se verificou por c.c.f. que já não havia o composto (**8**) em solução. Por c.c.f. também se verificou que a mistura reacional continha mais do que um produto, pelo que foi necessário o uso de uma coluna cromatográfica para a purificação do composto pretendido (**9**).

Com base no espectro de FTIR (ver **Figura A9, Anexo A**) foi possível identificar as bandas correspondentes às diferentes ligações químicas na molécula, assim como o desaparecimento da banda de elongação da ligação C=O do material de partida (**8**). A 2855 e 2928cm⁻¹ aparecem as bandas correspondentes às elongações das ligações C-H alifáticas, assim como as deformações a 1449 e a 1372cm⁻¹. Em relação às bandas de elongação B, C e D, referentes às vibrações das ligações -N-C=S verifica-se uma a 1483, outra a 1369 e finalmente a 1130cm⁻¹, respetivamente.

Relativamente à interpretação dos espectros de RMN das amidas e tioamidas, existem na literatura estudos variados[101–105] que se referem à complexidade da sua análise. Esta situação reside no facto do par de eletrões do azoto se encontrar conjugado com os do oxigénio ou enxofre do grupo carbonilo ou tiocarbonilo, respetivamente.

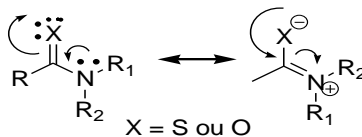


Figura 3.1.2.2-B: Híbridos de ressonância.

Assim, a ligação C-N apresenta um certo caráter de ligação dupla, tornando-a mais forte do que o esperado para uma ligação simples C-N. Este fenómeno torna essa ligação mais rígida, diminuindo a sua rotação livre e, consequentemente, a sua flexibilidade conformacional. A barreira de energia de rotação destas moléculas varia entre 62-83 kJ/mol; no caso da barreira de energia ser mais baixa do que a referida, então a ligação terá somente uma restrição ligeira, e a rotação será

relativamente rápida na escala de tempo de RMN e, portanto, pode ver-se apenas um ligeiro alargamento dos sinais na região de rotação restringida. Inversamente, se a barreira de energia for relativamente elevada, a rotação será mais lenta, o suficiente para que se possam ver dois conjuntos distintos de sinais[101]. É o que acontece no caso das amidas e tioamidas terciárias[101,104,106]; estes compostos apresentam normalmente duas conformações distintas numa razão 1:1, exibindo dois sinais separados referentes às disposições *syn* e *anti* de um dado substituinte relativamente ao enxofre do grupo tiocarbonilo, por exemplo. Particularizando para o caso da *N*-ciclohexil-*N*-metil-octantioamida, os confórmeros *syn* e *anti* podem ser visualizados nas **figuras 3.1.2.2-C e 3.1.2.2-D**.

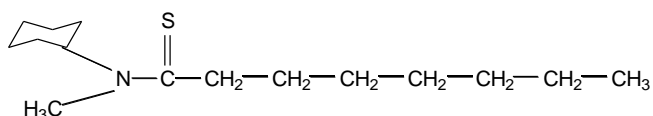


Figura 3.1.2.2-C: Conformação *syn*, grupo ciclohexilo do mesmo lado que o átomo de enxofre.

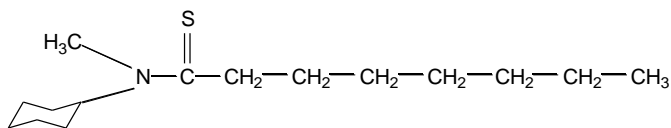


Figura 3.1.2.2-D: Conformação *anti*, grupo ciclohexilo do lado oposto ao átomo de enxofre.

Analisando os espectros de ^1H e ^{13}C APT, HMBC, HMQC e NOESY RMN (**ver Figuras A10-A15, Anexo A**) do composto (**9**) foi possível verificar os factos acima mencionados, pois os sinais dos prótons e dos carbonos encontram-se duplicados e, de forma inequívoca, conseguiram-se atribuir os respetivos sinais aos prótons e carbonos na molécula, interpretação que está apresentada na **tabela A2 (Anexo A)**.

É de salientar que o fenómeno da duplicação dos sinais dos prótons e carbonos nos espectros de RMN em amidas e tioamidas verifica-se em vários compostos, mas depende fundamentalmente do tipo de substituinte ligado diretamente ao átomo do azoto. Foi possível verificar que o derivado tioamida que contém o grupo fenilo ligado ao átomo de azoto, MPHTA, composto (**7**), não apresenta duplicação dos sinais no espectro de RMN. Este facto pode ser justificado pela capacidade do anel aromático atrair eletrões por deslocalização; uma vez que o átomo de azoto contém um par de eletrões, estes deslocalizam-se para o anel aromático em vez de se conjugarem com o átomo de enxofre do grupo tiocarbonilo. Deste modo, a ligação C-N não apresenta caráter de ligação dupla.

Na análise por GC-MS (ver Figuras A16 e A17, Anexo A), tendo em conta o cromatograma, verifica-se um pico intenso, com um tempo de retenção de 19,23min correspondente a um teor de 98%. No respetivo espectro de massa verifica-se o pico correspondente ao ião molecular de razão m/z $[M]^+$ 255.

Dando maior ênfase aos picos mais intensos no espectro de massa, e tendo em conta os iões fragmento identificados, apresentam-se os mecanismos possíveis para a formação dos respetivos iões fragmento no Anexo A, Figuras A18-A21.

3.1.3 Derivados de *N,N,N',N'*-tetraalquiltiodiglicolamida

Os compostos derivados de tiodiglicolamida, a DMDPHTDGA (12) e a DMDCHTDGA (13), conforme foi afirmado na secção 2.3.3, estão bem descritos na literatura, pois já tinham sido sintetizados e caracterizados anteriormente pelo grupo de investigação[29]. Neste sentido, apenas se repetiram as respetivas sínteses, e não foi necessária uma caracterização estrutural exaustiva dos compostos obtidos.

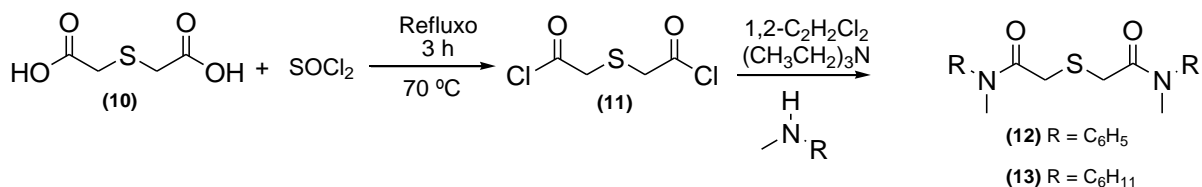


Figura 3.1.3-A: Esquema geral de síntese para obtenção dos derivados de tiodiglicolamida.

Os compostos (12) e (13) foram caracterizados[29,92] por técnicas espectroscópicas, tais como FTIR, ¹H e ¹³C RMN e LC-MS.

3.1.4 Derivados de *N,N,N',N'*-tetraalquiltiodiglicolditioamida

Uma vez sintetizados os derivados de tiodiglicolamida, resolveu-se fazer uma pequena alteração estrutural convertendo a função amida em tioamida e, por conseguinte, investigar a eficácia destes novos derivados para a recuperação adequada dos iões metálicos selecionados.

3.1.4.1 *N,N'*-difetil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolditioamida (DMDPHTDGDTA)

A DMDPHTDGDTA (14) foi obtida com base no mesmo processo de síntese para a obtenção dos derivados de dialquiltioamida, usando o reagente de *Lawesson* como agente de tionação.

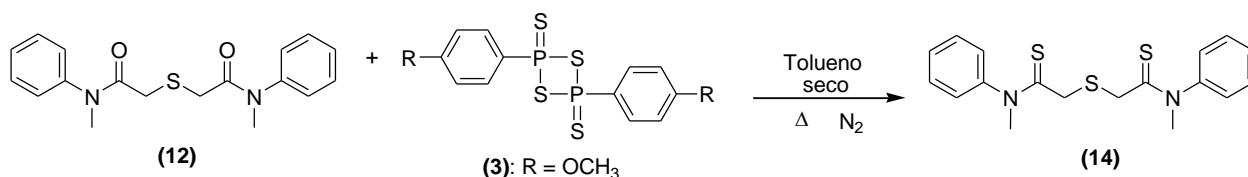


Figura 3.1.4.1-A: Esquema reacional de síntese da DMDPHTDGDTA (14).

A reação foi controlada por c.c.f usando acetato de etilo como eluente, e ao fim de 3h foi verificado o desaparecimento do precursor, o composto **(12)**, facto este que levou a dar-se por terminada a reação. Como é de esperar neste tipo de reação de tionação com o reagente de *Lawesson*, ocorre sempre a formação de um produto secundário, pelo que foi necessário efetuar cromatografia em coluna para purificar o composto **(14)** pretendido.

Analizando o espectro de FTIR (ver **Figura A22, Anexo A**) foi possível verificar o desaparecimento da banda de elongação do carbonilo da função amida do composto de partida **(12)**. A 698cm^{-1} verifica-se a banda de elongação que poderá ser atribuída à ligação simples C-S. Em relação às bandas B, C e D, referentes às vibrações das ligações -N-C=S verifica-se uma a 1474 , outra a 1392 e finalmente a 1188cm^{-1} , respetivamente.

A espectroscopia de RMN foi de primordial importância para a caracterização do composto, principalmente pela análise dos espectros bidimensionais HMQC, HMBC e NOESY (ver **Figuras A25-A27, Anexo A**). Relativamente aos sinais dos protões na molécula (ver **Figura A23, Anexo A**) foi possível identificá-los: os protões dos grupos metileno aparecem com um valor de desvio químico ($-\text{CH}_2\text{-S-}$; $3,75\text{ppm}$) mais elevado do que os do grupo metilo (N-CH_3 ; $3,68\text{ppm}$) ou seja, estão mais desblindados, o que pode ser justificado pela sua ligação ao átomo de enxofre. Verifica-se que o desvio químico dos protões metilénicos no composto de partida **(12)** é $3,25\text{ppm}$; comprovou-se que estes mesmos sinais no composto **(14)** aparecem mais desblindados devido ao efeito do maior tamanho do átomo de enxofre dos grupos tiocarbonilo comparativamente ao átomo de oxigénio dos grupos carbonilo do composto **(12)**.

No espectro de ^{13}C RMN (ver **Figura A24, Anexo A**) também é possível atribuir os sinais aos repetitivos carbonos na molécula. Verifica-se um sinal com um desvio químico de $199,81\text{ppm}$, característico do átomo de carbono do grupo tiocarbonilo.

É de salientar que para este composto não se verifica a duplicação dos sinais nos espectros de ^1H e ^{13}C RMN, pelas razões referidas no caso do composto derivado de dialquiltioamida que contém o grupo fenilo adjacente ao átomo de azoto.

3.1.4.2 *N,N'*-díciclohexil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolditioamida (DMDCHTDGDTA)

O composto (15) foi obtido adotando idêntica metodologia à referida na **subsecção 3.1.4.1**.

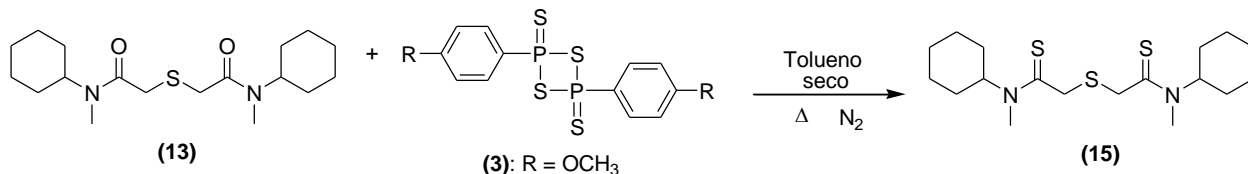


Figura 3.1.4.2-A: Esquema reacional de síntese da DMDCHTDGDTA (15).

O tempo de reação foi de 3h e, por conseguinte, o composto foi purificado por cromatografia em coluna.

Com base no espectro de FTIR (**ver Figura A28, Anexo A**) foi possível atribuir os grupos estruturais mais característicos do composto às respectivas bandas observadas. Verifica-se o desaparecimento da banda de alongação do carbonilo da molécula inicial. A banda de alongação que poderá ser atribuída à ligação simples C-S observa-se a 696cm^{-1} . Em relação às bandas B, C e D, referentes às vibrações das ligações -N-C=S verifica-se uma a 1489 , outra a 1375 e finalmente a 1113cm^{-1} , respetivamente.

No espectro de ^1H RMN (**ver Figura A29, Anexo A**) foi possível verificar a duplicação dos sinais pela mesma razão justificada na **subsecção 3.1.2.2**, sendo que com base nos espectros bidimensionais foi possível atribuir os respetivos sinais aos prótons na molécula.

No espectro de ^{13}C RMN (**ver Figura A30, Anexo A**) também se verifica a duplicação dos sinais, e há carbonos específicos que exibem uma quadruplicação dos sinais: os carbonos dos grupos metilénicos e os dos grupos tiocarbonilo. Tal facto pode ser justificado pela quebra da simetria na molécula, ou seja, devido à restrição de rotação em torno das duas ligações -C-N-.

Tendo em conta o cromatograma obtido por LC-MS (**ver Figura A31, Anexo A**) verifica-se um pico intenso, com um tempo de retenção de 1,8min e com teor correspondente a 60%.

No espectro de massa (**ver Figura A31, Anexo A**) verifica-se pouca fragmentação na molécula. O pico base do espectro corresponde ao fragmento de razão m/z 373, relativo ao pico do ião molecular. O pico correspondente a m/z 202 pode ser atribuído ao fragmento $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCH}_3\text{C}(\text{S})\text{CH}_2\text{S}]^+$.

3.2 Estudos de extração/reextração

3.2.1 Derivados de *N,N,N',N'*-tetraalquilditionamalonamida

Uma vez que o comportamento extrativo da DMDPHDTMA e DMDCHDTMA perante Ag(I) já é conhecido[1,89], mas não de forma exaustiva para a extração dos PGMs desejados, procedeu-se então à exploração das suas capacidades extrativas perante diferentes soluções aquosas cloretadas acídicas dos PGMs em estudo.

Por forma a avaliar a reprodutibilidade do método utilizado para a extração de Ag(I) de soluções cloretadas acídicas (HCl 5,0M) no trabalho de Mestrado[1,89], repetiram-se os estudos de extração deste metal usando a DMDPHDTMA e a DMDCHDTMA com concentração de 0,03M em 1,2-DCE, sendo que também se realizaram estudos de extração com concentrações de HCl diferentes das do trabalho de Mestrado.

Tendo em conta os resultados obtidos para a extração/reextração de Ag(I) (**ver Tabelas B1 e B2, Anexo B**) pode afirmar-se que o método utilizado é reprodutível, pois conseguiu-se observar a elevada capacidade extrativa dos dois derivados na recuperação de 100mg/L Ag(I) de HCl 5,0M. Tendo em consideração as novas concentrações de HCl estudadas neste projeto (3,0; 4,0 e 6,0 a 8,0M), a percentagem de extração continua a níveis elevados, embora se verifique um decréscimo a partir de HCl 6,0M. Este facto também foi observado durante o trabalho de Mestrado, ou seja, à medida que se aumenta a concentração em HCl verifica-se uma diminuição da %E de Ag(I). Quanto ao agente de reextração, a solução estabilizada de tiosulfato de sódio[1] mostrou ser eficaz, como no estudo anterior.

Relativamente à extração de Pt(IV) (**ver Tabelas B1 e B2, Anexo B**) pelas DMDPHDTMA e DMDCHDTMA 0,03M em 1,2-DCE, na gama de concentração de HCl estudada (4,0 a 8,0M), verifica-se que o máximo de %E foi de 84,4% usando a DMDPHDTMA e 70,5% para a DMDCHDTMA, sendo que a %E mínima foi de 45,4% e 52,4%, respetivamente. Quanto à reextração de Pt(IV), testaram-se vários agentes, mas não foi possível obter uma ótima capacidade de recuperação, pois a melhor %REE foi de 30,9% para o caso da DMDPHDTMA, com a solução estabilizada de tiosulfato de sódio.

O comportamento extrativo destes derivados em 1,2-DCE perante Ag(I) e Pt(IV) poderá ser útil quando, por exemplo, estes dois metais coexistirem em solução: se o objetivo for separá-los

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

por extração por solventes, o aumento da concentração de HCl favorece a %E de Pt(IV), enquanto que a %E de Ag(I) diminui, e vice-versa.

Uma vez que é bem conhecido o grave problema que os solventes organoclorados trazem para o planeta, resolveu-se testar os referidos derivados em tolueno para a extração/reextração de Ag(I) e dos PGMs em estudo, Pd(II), Rh(III) e Pt(IV) (**ver Tabelas B3 e B4, Anexo B**).

De um modo geral, a substituição de 1,2-DCE por tolueno teve um efeito nefasto na extração de Ag(I) e dos PGMs.

Relativamente à extração de 100mg/L Ag(I), na gama de concentrações de HCl estudadas pelo derivado DMDPHDTMA 0,03M em tolueno (**ver Tabela B3, Anexo B**), a %E máxima conseguida foi de 38,2%, mas contudo, usando como agente de reextração uma solução estabilizada de tiosulfato de sódio, verifica-se uma %REE de 98,4%. Relativamente ao derivado DMDCHDTMA 0,03M em tolueno, nota-se um aumento da %E de extração (**ver Tabela B4, Anexo B**) comparativamente à DMDPHDTMA, pois a %E máxima obtida foi de 91,2% para HCl 4,0M, facto este que é identificado também no caso da utilização de 1,2-DCE; com efeito, o derivado ditiomalonamida contendo o grupo ciclohexilo é mais eficaz para a recuperação de Ag(I). O que se pode afirmar relativamente à extração de Ag(I) é que usando 1,2-DCE como diluente conseguem-se níveis de %E muito elevados. Esta observação poderá ser justificada, embora não testada neste projeto, com o estudo sobre as interações extratante-diluente que possam existir em solução, de modo a influenciar a afinidade dos derivados ditiomalonamida para Ag(I) nos dois diluentes testados.

Relativamente à extração de Pd(II) pela DMDPHDTMA 0,03M em tolueno (**ver Tabela B3, Anexo B**) os valores elevados de %E para HCl 1,0 e 2,0M poderão não ser reais, pois após o tempo de contacto de 30min verificou-se a formação de emulsões; as fases aquosas após extração apresentaram uma cor acastanhada, facto este que poderá ter influenciado a análise das amostras por EAA. Quanto à DMDCHDTMA 0,03M em tolueno, tentaram-se extrair 100mg/L Ag(I) de HCl 4,0, 5,0 e 8,0M (**ver Tabela B4, Anexo B**). Pode verificar-se que para as duas concentrações de HCl mais elevadas não ocorre extração, enquanto que para HCl 4,0M a %E é de 45,7%; no entanto, verificou-se a formação de uma emulsão, muito difícil de se separar.

Quanto à extração de Pt(IV) pelos derivados ditiomalonamida (**ver Tabelas B3 e B4, Anexo B**) pode afirmar-se que, de um modo geral, o uso de tolueno não ocasionou ganhos/melhorias

significativos na %E quando comparadas com as que envolvem 1,2-DCE como diluente. Com a DMDPHDTMA 0,03M em tolueno (**ver Tabela B3, Anexo B**) testaram-se apenas as soluções HCl 5,0 e 7,0M contendo 100mg/L de Pt(IV); a %E foi relativamente baixa (34,2 e 41,5%), sendo que para HCl 7,0M verificou-se a formação de uma emulsão difícil de separar. Embora a extração tenha sido relativamente baixa, testaram-se dois agentes de reextração diferentes; para a fase orgânica carregada proveniente da solução HCl 5,0M, conseguiu-se recuperar Pt(IV) com HNO₃ 4,0M (%REE de 84,4%) enquanto que para a resultante do contacto com HCl 7,0M a %REE foi de 85,9%, com tioureia 0,75M em 5,0M HCl. Tendo em conta os valores referidos pode afirmar-se que os dois agentes de reextração utilizados poderão ser ótimos para a recuperação de Pt(IV). Para o derivado DMDCHDTMA 0,03M em tolueno (**ver Tabela B4, Anexo B**) testaram-se diferentes soluções aquosas acídicas (HCl entre 4,0 e 8,0M) contendo 100mg/L de Pt(IV). Verifica-se uma tendência semelhante à do estudo de extração de Pt(IV) pelos derivados ditiomalonamida em 1,2-DCE, ou seja, a %E aumenta com o aumento da concentração em HCl. No entanto, a %E é muito mais baixa com tolueno, ou seja, conforme afirmado anteriormente, o diluente tem um papel determinante na recuperação de PGMs com os derivados ditiomalonamida. Para a gama de concentrações em HCl estudada, as %E de Pt(IV) variaram entre 20,9 e 64,8%. Embora com concentrações em Pt(IV) relativamente baixas, resolveu-se testar alguns agentes de reextração para as fases orgânicas carregadas. De um modo geral, o sucesso na reextração não foi muito efetivo.

Para o caso do Rh(III) não se apresentam os resultados, uma vez que para as gamas de concentrações de HCl estudadas as %E foram praticamente nulas. Utilizaram-se soluções dos extratantes 0,03M em tolueno.

3.2.2 Derivados de *N,N,N',N'*-tetraalquiltiodiglicolditioamida

Os derivados de tiodiglicolditioamida, DMDCHTDGDTA e DMDPHTDGDTA, foram sintetizados e caracterizados pela primeira vez. Procedeu-se aos estudos preliminares de extração para investigar as respetivas capacidades em recuperar iões metálicos selecionados (**ver secção 2.4.2**).

Relativamente à investigação da capacidade extrativa da DMDPHTDGDTA 0,02M em tolueno, testou-se apenas a sua afinidade para cada metal, Pd(II) e Pt(IV), em diferentes soluções cloretadas acídicas (**ver Tabela B5, Anexo B**). Os resultados apresentados evidenciam claramente a fraca afinidade/capacidade extrativa deste composto perante os dois metais selecionados. Foi

possível verificar alguns constrangimentos ao longo das experiências, por exemplo, na extração de 100mg/L de Pd(II) de HCl 1,5M e 3,5M, após o tempo de contacto de 30min e transferência da mistura para o funil de separação, observou-se a formação de emulsões de difícil separação, assim como o aparecimento de um precipitado amarelo. Embora as percentagens de extração de Pd(II) de HCl 1,5M e 3,5M tenham sido relativamente elevadas, o surgimento de emulsões e formação de precipitados dificulta o processo de extração líquido-líquido.

Quanto à Pt(IV), as %E foram baixas, e verificou-se formação de uma terceira fase.

Relativamente ao extratante DMDCHTDGDTA 0,02M em tolueno, avaliou-se a sua capacidade extrativa perante cada metal selecionado, Pd(II), Pt(IV), Rh(III) e Ag(I) de soluções cloretadas acídicas. Com base nos resultados apresentados (**ver Tabela B6, Anexo B**) verificou-se também uma fraca afinidade deste extratante perante os metais selecionados, assim como a formação de emulsões e precipitados.

Com estes resultados pode afirmar-se que estes extratantes derivados de tiodiglicolditioamida, dissolvidos em tolueno, foram ineficazes para a extração dos metais selecionados.

3.2.3 Derivados de *N,N*-dialquiltioamida

Os derivados de *N,N*-dialquiltioamida, MPHTA e MCHTA, são compostos novos, sintetizados e caracterizados pela primeira vez.

Primeiramente realizaram-se estudos preliminares de extração/reextração, por forma a investigar a capacidade extrativa destes dois derivados em tolueno, com uma concentração de 0,03M, para a recuperação de iões metálicos selecionados (Ag(I), Pd(II), Rh(III) e Pt(IV)) de soluções cloretadas acídicas (**ver Tabelas B7 e B8, Anexo B**).

Os estudos preliminares de extração tiveram um papel determinante para a realização dos estudos subsequentes, pois foi possível verificar uma excelente capacidade extrativa/seletiva destes dois derivados para o Pd(II) em detrimento dos restantes metais estudados. É com base nesta observação que os estudos subsequentes foram desenvolvidos tendo como metal alvo o Pd(II), com o objetivo de se tentar perceber a elevada capacidade extrativa destes derivados para este metal.

Relativamente à extração de Pd(II) (ver Tabelas B7 e B8, Anexo B) verificou-se que ambos os derivados têm uma elevada capacidade extrativa/seletiva em toda gama de concentrações estudadas (0,5-8,0M HCl).

De seguida, escolheram-se duas concentrações diferentes de HCl, 1,5M e 4,5M, e avaliaram-se os diversos fatores que poderão estar envolvidos na elevada capacidade extrativa/seletiva para o Pd(II) exibidos pelas MPHTA e MCHTA, em tolueno.

- **Extração de Paládio(II)**

3.2.3.1 Determinação do tempo necessário para os sistemas atingirem o equilíbrio

Este estudo teve como objetivo determinar qual o tempo de contacto necessário para os sistemas atingirem o equilíbrio quando cada derivado tioamida (0,03M em tolueno) é posto em contacto com 1,5M e 4,5M HCl, contendo 100mg/L de Pd(II).

Para a fase aquosa HCl 1,5M, **figura 3.2.3.1-A** verifica-se que a %E de Pd(II) pela MCHTA é superior à MPHTA, nos primeiros min, sendo que 30min é o tempo de contacto suficiente para os dois extratantes atingirem o equilíbrio.

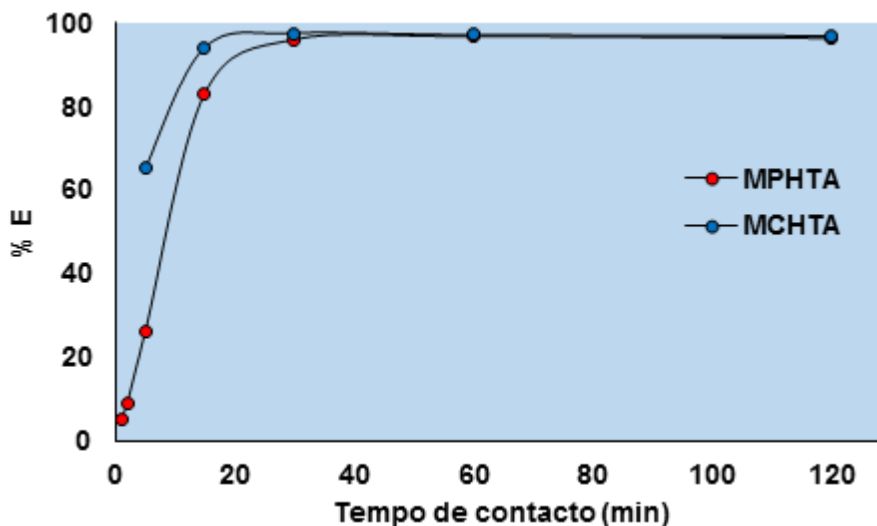


Figura 3.2.3.1-A: Representação gráfica da %E de Pd(II) em função do tempo de contacto para os dois extratantes, 0,03M em tolueno (100mg/L Pd(II) em 1,5M HCl, A/O=1, 900-1100rpm, temperatura ambiente). (O desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).

Para a fase aquosa HCl 4,5M, **figura 3.2.3.1-B**, a tendência é semelhante à do caso anterior, ou seja, o derivado MCHTA apresenta uma melhor capacidade extrativa de Pd(II), tendo-se

assumido que o tempo de contacto de 30min é também o mais adequado para recuperar o máximo possível de Pd(II) para ambos os extratantes. Verifica-se que os valores das %E se mantêm constantes para períodos de tempo superiores.

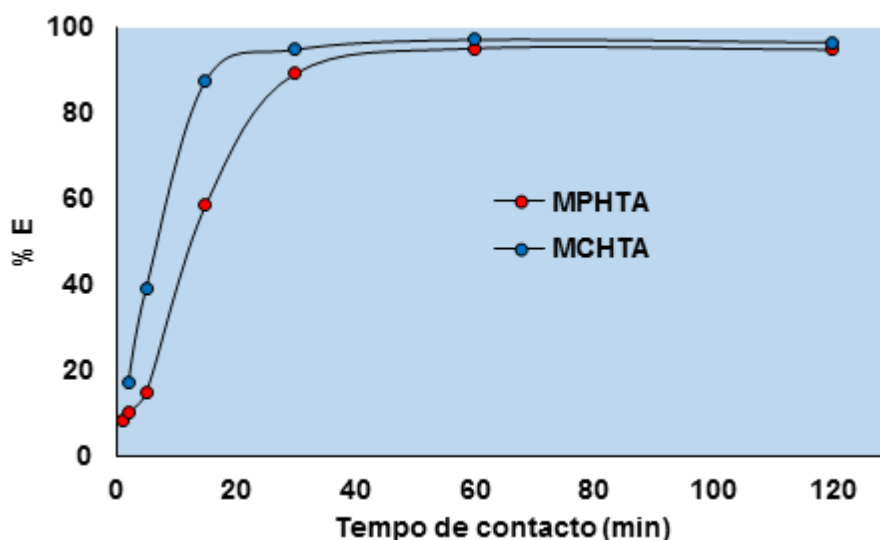


Figura 3.2.3.1-B: Representação gráfica da %E de Pd(II) em função do tempo de contacto para os dois extratantes, 0,03M em tolueno (100mg/L Pd(II) em 4,5M HCl, A/O=1, 900-1100rpm, temperatura ambiente). (O desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).

Uma vez determinado o tempo de equilíbrio de extração, 30min, todos os estudos subsequentes foram realizados para esse intervalo de tempo.

3.2.3.2 Reextração

Após a extração, o passo seguinte de primordial importância é a reextração, pois não basta que um determinado composto extraia eficientemente um ião metálico se não consegue libertá-lo para uma nova fase aquosa. Este facto é de relevância vital sob o ponto de vista financeiro, uma vez que após a libertação do metal para uma nova fase aquosa, e com a regeneração do extratante, o composto poderá ser reutilizado para uma nova extração, rentabilizando o processo.

Uma vez realizada a extração de 100mg/L Pd(II) de diferentes concentrações de HCl pelos extratantes em estudo, testaram-se diferentes agentes de reextração por forma a avaliar qual seria o mais adequado para recuperar o Pd(II) da fase orgânica.

Na **tabela 3.2.3.2-A** estão apresentados os resultados de reextração de Pd(II) com diferentes agentes de reextração. De uma forma geral, os agentes testados não se mostraram adequados para

a “libertação” de Pd(II) para a respetiva fase aquosa nas condições experimentais utilizadas, pois a %REE é relativamente baixa.

Tabela 3.2.3.2-A: Diferentes agentes de reextração testados para recuperar Pd(II) de fases orgânicas carregadas de MPHTA e MCHTA.

Fases aquosas iniciais	Extratantes carregados	Agentes de REE	%REE
100mg/L de Pd(II) em HCl 3,5M	MPHTA com 82mg/L Pd(II)	NH ₃ aquoso 0,5M	24,5
100mg/L de Pd(II) em HCl 8,0M	MPHTA com 89mg/L Pd(II)	NaCl 0,5M	10,4
100mg/L de Pd(II) em HCl 3,5M	MCHTA com 97mg/L Pd(II)	H ₂ O	2,8
100mg/L de Pd(II) em HCl 6,5M	MCHTA com 96mg/L Pd(II)	HCl 1,0M	0,8

(O desvio padrão associado às %REE é de $\pm 5\%$).

É de salientar que o agente de reextração mais adequado para recuperar Pd(II) eficientemente das fases orgânicas carregadas de MPHTA e MCHTA é tiourea 0,1M em 1,0M HCl (**ver Tabelas B7 e B8, Anexo B**), que conduziu a %REE $\geq 95\%$. De facto, muitos artigos científicos consultados utilizam eficientemente esta solução de tiourea para reextrair Pd(II), por exemplo as referências[29,78,107].

3.2.3.3 Reações de extração

Conforme citado na **secção 1.2.3**, em termos de reações de extração, o Pd(II) pode ser extraído de duas maneiras: pela formação de par iónico (**ver equação 1.2.3-A, secção 1.2.3**) e/ou por um mecanismo de coordenação (**ver equação 1.2.3-B, secção 1.2.3**). De modo a perceberem-se as reações de extração de Pd(II) pelas MPHTA e MCHTA, procedeu-se à variação sistemática de diversos parâmetros experimentais, de modo a avaliar a sua influência no coeficiente de distribuição do ião metálico, D (**ver secção 1.2.2**).

3.2.3.3.1 Efeito da concentração do extratante na fase orgânica

A análise deste parâmetro fornece informação útil quanto à estequiometria do número de moléculas de extratante por cada Pd(II) no processo extrativo.

Realizaram-se experiências usando diferentes concentrações de extratante para cada derivado tioamida em tolueno. Usaram-se fases aquosas de HCl 1,5M e 4,5M contendo 100mg/L de Pd(II).

Os resultados deste estudo permitem relacionar graficamente o logaritmo de D vs o logaritmo da concentração inicial de extratante. Com base na regressão linear, o valor do declive da reta corresponderá ao número de moléculas de extratante por cada ião metálico extraído.

Na **figura 3.2.3.3.1-A** estão representados graficamente o logaritmo do coeficiente de distribuição de Pd(II) ($\log D$) em função do logaritmo da concentração inicial da MPHTA ($\log [\text{MPHTA}]$) para as concentrações em HCl 1,5M e 4,5M. Variaram-se as concentrações da MPHTA entre $7,2 \times 10^{-4}\text{M}$ e $2,8 \times 10^{-3}\text{M}$.

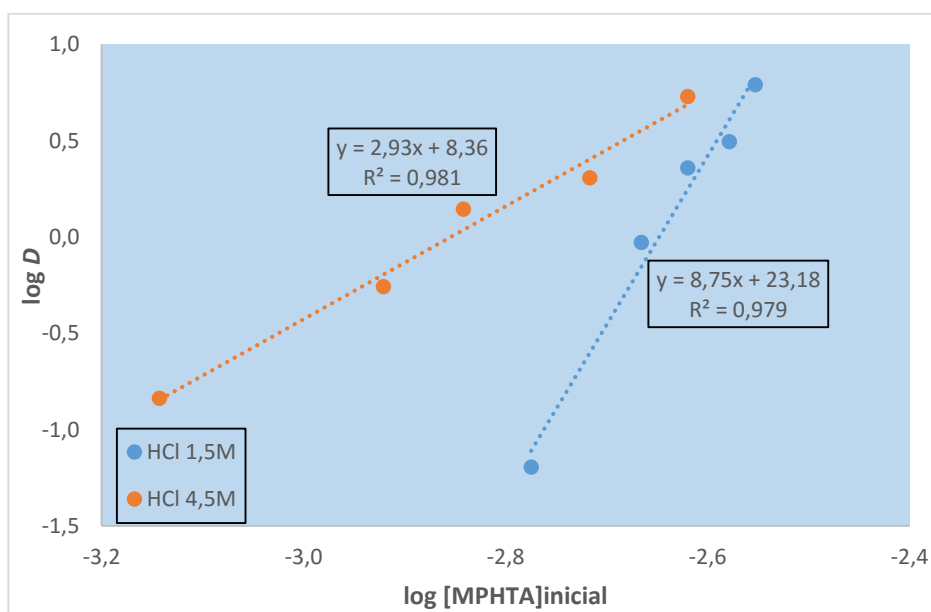


Figura 3.2.3.3.1-A: Representação gráfica do $\log D$ vs $\log [\text{MPHTA}]_{\text{inicial}}$ (100mg/L de Pd(II) em HCl 1,5M e 4,5M, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min).

Tendo em conta o declive das retas para as duas concentrações de HCl, verifica-se que os valores são elevados, mais ainda para HCl 1,5M, em que o valor encontrado é aproximadamente 9.

Relativamente à MCHTA, **figura 3.2.3.3.1-B**, encontraram-se também valores de declive elevados para as concentrações de HCl estudadas.

O tratamento anterior que foi efetuado é o convencional, mas revelou-se inconclusivo. Os resultados estranhos obtidos (valores elevados de declive) justificam-se pelo facto de as concentrações de extratante não estarem suficientemente em excesso quando comparadas com as de Pd(II), uma vez que só nessas circunstâncias é que a $[\text{extratante}]_{\text{in}}$ é aproximadamente igual à $[\text{extratante}]_{\text{equilíbrio}}$.

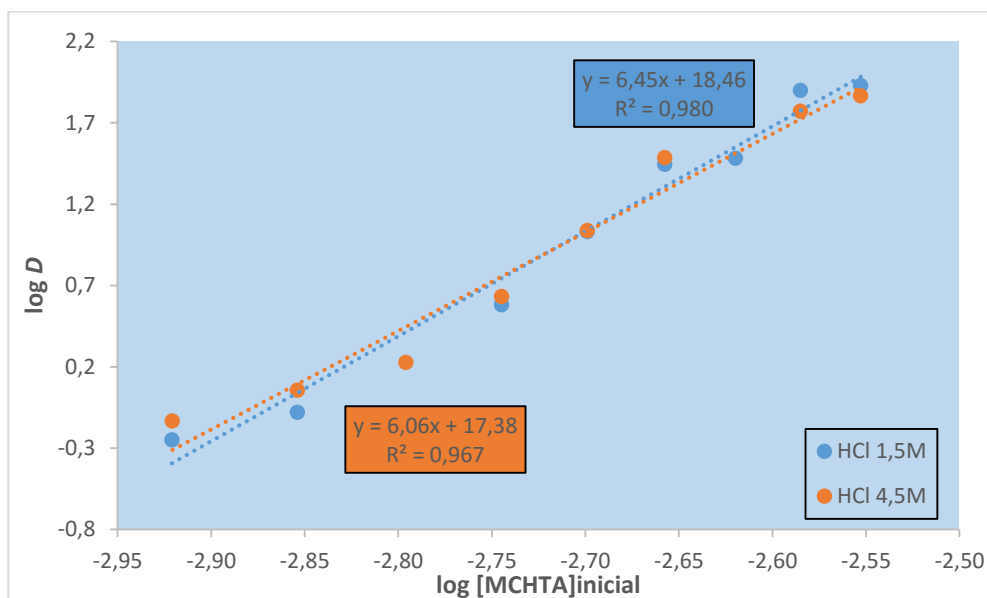


Figura 3.2.3.3.1-B: Representação gráfica do $\log D$ vs $\log [\text{MCHTA}]_{\text{inicial}}$ (100mg/L de Pd(II) em HCl 1,5M e 4,5M, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min).

Tentou-se a aplicação de um método iterativo, previamente utilizado pelo grupo de investigação para os casos em que o método convencional não resulta[94], mas a informação obtida não se revelou satisfatória.

Na tentativa de se obter informação fiável, testou-se um método alternativo baseado em equações de balanço de massa. A quantidade de Pd(II) que é extraída depende da concentração inicial de extratante. Designando a concentração inicial de extratante $[\text{extratante}]_{\text{in}} = L$, e uma vez que se pode afirmar que a extração de x mol de Pd(II) corresponderá à diminuição de nx mol de extratante, a quantidade de extratante no equilíbrio após extração de Pd(II) será dada por $[\text{extratante}]_{\text{livre}} = n(L-nx)$; após rearranjar esta equação em ordem a L resulta a equação **Eq. 3.2.3.3.1-A**, descrita a seguir.

$$L = \frac{[\text{extratante}]_{\text{livre}}}{n} + nx \quad (\text{Eq. 3.2.3.3.1-A})$$

Considerando que o 1º termo da equação pode ser desprezado desde que a concentração de extratante livre seja pequena, verificar-se-á uma relação de dependência linear entre a concentração inicial do extratante, L , e a quantidade (x) de Pd(II) extraído, e n será o valor do declive da reta.

Com base nesta aproximação, representou-se graficamente a variação da concentração molar inicial do extratante, MPHTA em função da concentração molar de Pd(II) extraído para as duas soluções de HCl 1,5M e 4,5M, **figura 3.2.3.3.1-C**.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

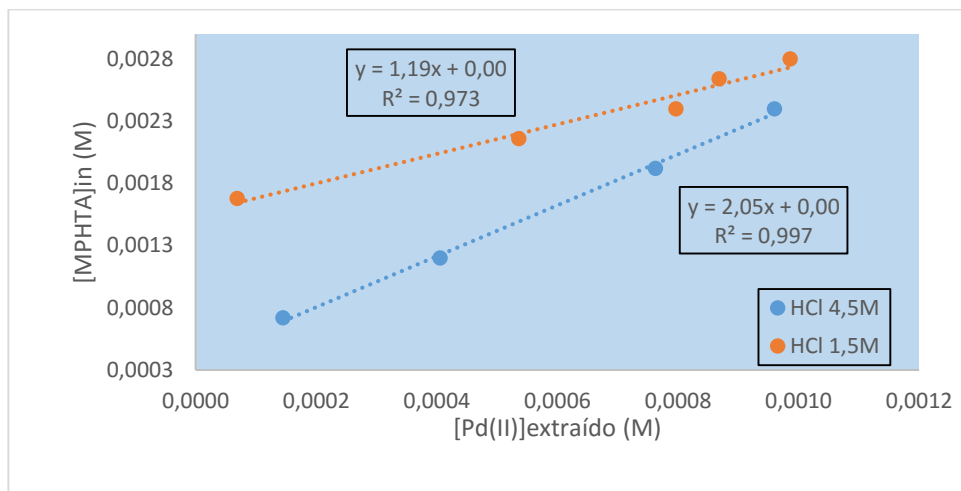


Figura 3.2.3.3.1-C: Representação gráfica da concentração molar inicial da MPHTA vs concentração molar de Pd(II) extraído (100mg/L de Pd(II) em HCl 1,5M e 4,5M, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min).

A análise da **figura 3.2.3.3.1-C** mostra que os declives das retas sugerem que as espécies extraídas exibem uma estequiometria 1:1 MPHTA:Pd(II) para a concentração em HCl 1,5M e de 2:1 MPHTA:Pd(II) para HCl 4,5M.

Para a determinação da estequiometria da MCHTA relativamente ao Pd(II), os resultados estão representados graficamente na **figura 3.2.3.3.1-D**.

Para as duas concentrações de HCl verifica-se que o declive das retas sugere a formação de espécies MCHTA:Pd(II) com estequiometria 2:1 e 1:1.

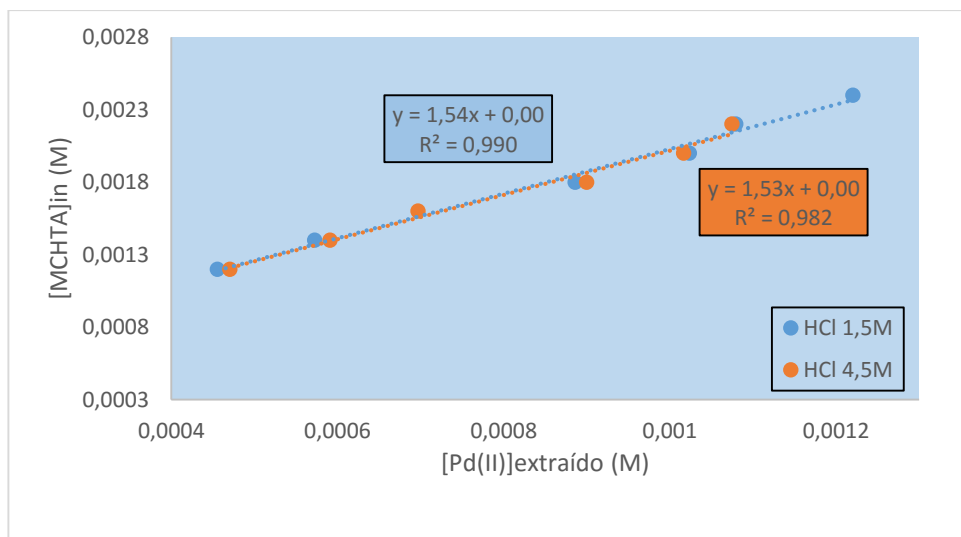


Figura 3.2.3.3.1-D: Representação gráfica da concentração molar inicial da MCHTA vs concentração molar de Pd(II) extraído (100mg/L de Pd(II) em HCl 1,5M e 4,5M, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min).

3.2.3.3.2 Efeito da concentração de ácido na fase aquosa

Este estudo teve como propósito avaliar a influência da acidez na fase aquosa sobre a eficiência extrativa de 100mg/L de Pd(II) para os dois compostos (0,03M) em tolueno, mantendo constante a concentração em íons cloreto, 1,5M e 4,5M. A investigação foi efetuada de forma sistemática para a MCHTA, para concentração em Cl^- constantes a 4,5M, enquanto que para a MPHTA obtiveram-se alguns resultados para concentração em Cl^- constante a 1,5M.

Os ensaios com a MCHTA envolveram soluções com 100mg/L de Pd(II), e com concentração total em Cl^- de 4,5M, tendo-se variado as concentrações em H^+ entre 1,0 e 4,5M.

Com base nestes resultados verifica-se que o aumento da concentração em H^+ , **figura 3.2.3.3.2-A**, favorece ligeiramente o coeficiente de distribuição de Pd(II) pela MCHTA, mas este efeito não é muito significativo. O valor do declive da reta, 0,66, sugere a transferência de vestígios de HCl para a fase orgânica durante o processo de extração de Pd(II), mas sem aparentemente uma interferência direta na reação de extração de íon metálico. Os resultados obtidos para a MPHTA, em que se variaram as concentrações em H^+ entre 0,16M e 1,50M para Cl^- total de 1,5M, revelaram uma tendência semelhante à observada para a MCHTA.

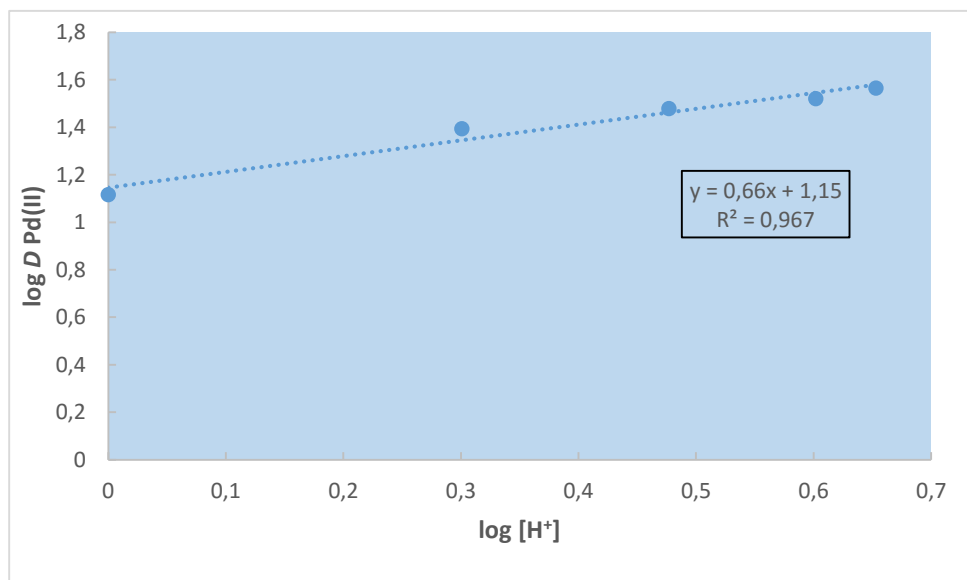


Figura 3.2.3.3.2-A: Representação gráfica do $\log D \text{ Pd(II)}$ vs $\log [\text{H}^+]$ para a MCHTA, para uma concentração total em Cl^- de 4,5M (100mg/L de Pd(II), A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min).

3.2.3.3.3 Efeito da concentração em íons cloreto na fase aquosa

Este estudo teve como objetivo avaliar a influência de variação de Cl^- no coeficiente de distribuição de Pd(II) pelas MCHTA e MPHTA.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Fizeram-se ensaios de extração com soluções contendo 100mg/L de Pd(II) e concentração constante em H^+ de 1,5M, e com diferentes concentrações em Cl^- (0,16M-5,5M). Usaram-se fases orgânicas de MPHTA e MCHTA 0,03M em tolueno. Representou-se graficamente o $\log D$ de Pd(II) em função do $\log [Cl^-]$, **figura 3.2.3.3.3-A**.

Com base nos resultados da **figura 3.2.3.3.3-A** verifica-se claramente que, para ambos os extratantes, o D de Pd(II) é maior para menores concentrações em íões cloreto. Os declives das retas que melhor se ajustam aos dados experimentais apresentam valores negativos, -2, com bons coeficientes de correlação. Este valor de declive sugere que poderão ser afastados dois Cl^- da esfera de coordenação do Pd(II) para que os extratantes se liguem ao metal.

Tendo em consideração as possíveis reações de extração de Pd(II) evidenciadas nas equações **Eq. 1.2.3-A** e **Eq. 1.2.3-B** (ver secção 1.2.3) verifica-se que em ambos os casos, se se definir L como o respetivo extratante, e $[PdCl_4]^{2-}$ como a espécie predominante de Pd(II) nas concentrações em Cl^- consideradas [12,17,108], dá-se a libertação de dois Cl^- para a fase aquosa; uma vez que no

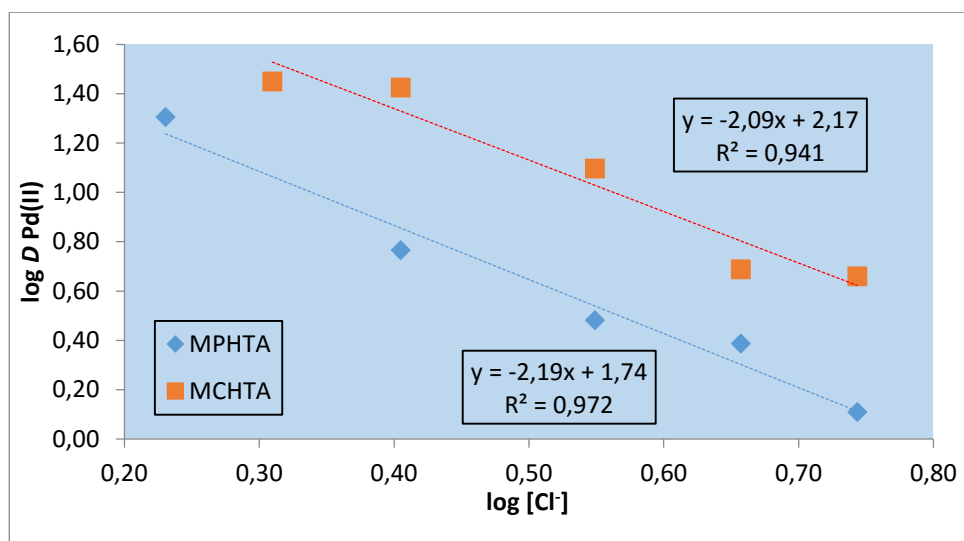


Figura 3.2.3.3.3-A: Representação gráfica do $\log D$ de Pd(II) vs $\log [Cl^-]$ para os dois extratantes (A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min).

estudo anterior se observou que o D de Pd(II) não é afetado de modo muito significativo pela variação da concentração em H^+ , pois o valor de declive foi inferior a 1, os dados parecem corroborar o esquema reacional representado na **equação 1.2.3-B**, ou seja, há uma forte

probabilidade da reação de extração de Pd(II) pelas MPHTA e MCHTA ocorrer através de um mecanismo de coordenação em detrimento da formação de par iónico.

Outro dado que poderá ser levado em conta é o tempo necessário para se atingir o máximo de extração, estudo apresentado na **subsecção 3.2.3.1**. Com efeito, determinou-se que são necessários 30min para os sistemas atingirem o equilíbrio, para os dois extratantes. O que se verifica nos vários artigos consultados, por exemplo na referência[25], é que para o mecanismo de coordenação o tempo de equilíbrio é usualmente mais elevado do que para a formação de par iónico, pois para este último caso o tempo de equilíbrio é por vezes atingido em frações de segundo ou em poucos min[17,28,107,109].

Por forma a clarificar definitivamente a hipótese formulada quanto ao tipo de reação de extração de Pd(II) que poderá ter ocorrido, os estudos espectroscópicos subsequentes poderão fornecer “pistas” importantes para sustentar ou não o mecanismo de coordenação.

3.2.3.3.4 Estudos espectroscópicos

Uma das técnicas utilizadas foi a espectroscopia de ^1H e ^{13}C RMN. Pretendeu-se verificar se, após o contacto entre o extratante e as fases aquosas de HCl na ausência de Pd(II), apareceriam ou não alterações nos espectros correspondentes. Esta técnica foi utilizada apenas para a MPHTA, uma vez que o seu respetivo espectro possui menos sinais, o que torna mais facilitada a sua análise. Para esta abordagem também se supôs que os dois extratantes têm comportamento extrativo para o Pd(II) semelhante no que toca às reações de extração.

Efetuaram-se os espectros de ^1H RMN da MPHTA livre e os espectros resultantes após contacto com soluções aquosas de HCl 4,5M e 8,0M, na ausência de Pd(II), **figura 3.2.3.3.4-A**.

Por comparação direta dos espectros de ^1H RMN da MPHTA **(i)** e após contacto com a fase aquosa de HCl 4,5M **(ii)**, **figura 3.2.3.3.4-A**, verificou-se nitidamente que não ocorreu nenhuma alteração, ou seja, após contacto com HCl não se observou o aparecimento de novos picos (que poderiam indiciar a ocorrência de protonação do extratante), nem qualquer modificação nos sinais previamente observados. Esta informação sugere que a ocorrência do mecanismo de par iónico na reação de extração de Pd(II), na gama de concentração de HCl estudada ($\leq 4,5\text{M}$) não parece provável.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

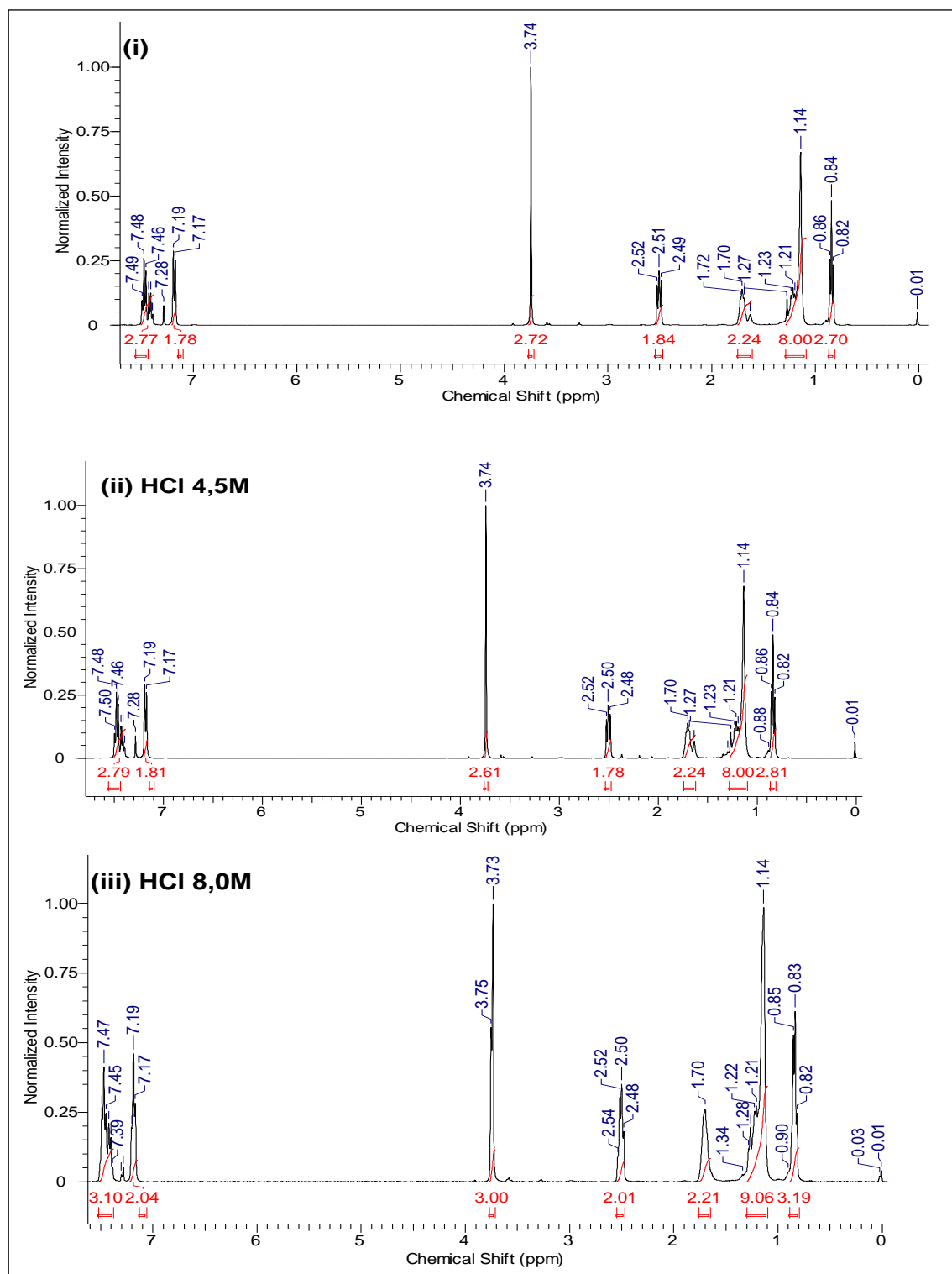


Figura 3.2.3.3.4-A: Espetros de ^1H RMN da MPHTA inicial (i) e após contacto com HCl 4,5M (ii) e 8,0M (iii). (MPHTA 0,03M em tolueno, HCl 4,5M e 8,0M, temperatura ambiente, A/O=1, 900-1100rpm, 30min).

A comparação direta do espectro de ^1H RMN da MPHTA livre (**i**) com o obtido após contacto com uma fase aquosa de HCl 8,0M (**iii**) foi realizada apenas com o intuito de verificar se de facto poderá ocorrer protonação do extratante numa concentração mais elevada de HCl. É bem visível que no espectro de ^1H RMN da MPHTA após contacto com HCl 8,0M ocorre uma alteração no valor do desvio químico e multiplicidade do sinal relativamente aos protões do grupo metilo, N-CH_3 , pois a molécula livre apresenta um singlete bem definido a 3,74ppm, enquanto após o contacto com HCl 8,0M aparecem 2 sinais, a 3,73 e 3,75ppm.

Também se nota uma alteração da multiplicidade do sinal correspondente aos protões metilénicos adjacentes ao carbono do grupo tiocarbonilo ($-\text{CH}_2\text{-C=S}$), pois na molécula livre este sinal desdobra num tripleto, como seria de esperar (2,49 a 2,52ppm), enquanto que após o contacto com HCl 8,0M o respetivo sinal desdobra num quarteto (2,48 a 2,54ppm). É de realçar que nas restantes zonas do espectro não se verifica nenhuma alteração. Estas observações poderão indiciar que ocorreu uma possível protonação da molécula na região do grupo tiocarbonilo após o contacto com HCl 8,0M.

Também foi possível efetuar espectros de ^1H e ^{13}C RMN, **figura 3.2.3.3.4-B** do extratante MPHTA carregado com Pd(II) numa proporção molar estequiométrica de MPHTA:Pd(II) de cerca de 1,7, resultante do estudo de isotérmica de equilíbrio de extração que irá ser descrito na **subsecção 3.2.3.4** e que envolveu contactos sucessivos da MPHTA com HCl 4,5M rico em Pd(II). Para a realização dos espectros de RMN efetuou-se uma preparação prévia da amostra semelhante à do procedimento efetuado para as fases orgânicas após o contacto com HCl 4,5M e 8,0M. Estes espectros poderão fornecer informações importantes, por exemplo, quanto à região da molécula que poderá sofrer maiores alterações devido à presença de Pd(II), o que permite inferir quanto ao tipo de átomo que poderá estar ligado diretamente ao ião metálico.

O espectro de ^1H (**iv**) RMN da MPHTA carregada com Pd(II) apresenta alterações nos valores dos desvios químicos, pois todos os sinais dos protões sofrem um ligeiro desvio para campo alto, tornando-se menos desblindados, com exceção dos sinais dos protões pertencentes aos dois grupos metilénicos adjacentes ao carbono do grupo tiocarbonilo ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=S}$). Na molécula livre, **figura 3.2.3.3.4-A (i)**, os protões adjacentes ao carbono do grupo tiocarbonilo ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=S}$) apresentam $\delta=2,49\text{-}2,52\text{ppm}$, enquanto que na molécula carregada estão a $\delta=3,22\text{-}3,26\text{ppm}$; também os protões adjacentes ao grupo metilénico ligado ao carbono do grupo tiocarbonilo ($-\text{CH}_2\text{-}$

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

CH₂-C=S), na molécula livre, apresentam $\delta=1,69$ - $1,72$ ppm, enquanto que na molécula carregada aparecem a $\delta=2,09$ ppm. Relativamente aos prótons do grupo metilo adjacentes ao átomo de azoto (CH₃-N-), estes sofrem um ligeiro desvio, de 3,74ppm na molécula livre para 3,71ppm na molécula carregada, e há o surgimento de um sinal mais pequeno a 3,77ppm. Estas alterações, muito significativas nos valores dos desvios químicos evidenciados nos prótons próximos do carbono do grupo tiocarbonilo, levam a concluir que o ião Pd(II) poderá estar ligado à molécula na região do grupo tiocarbonilo.

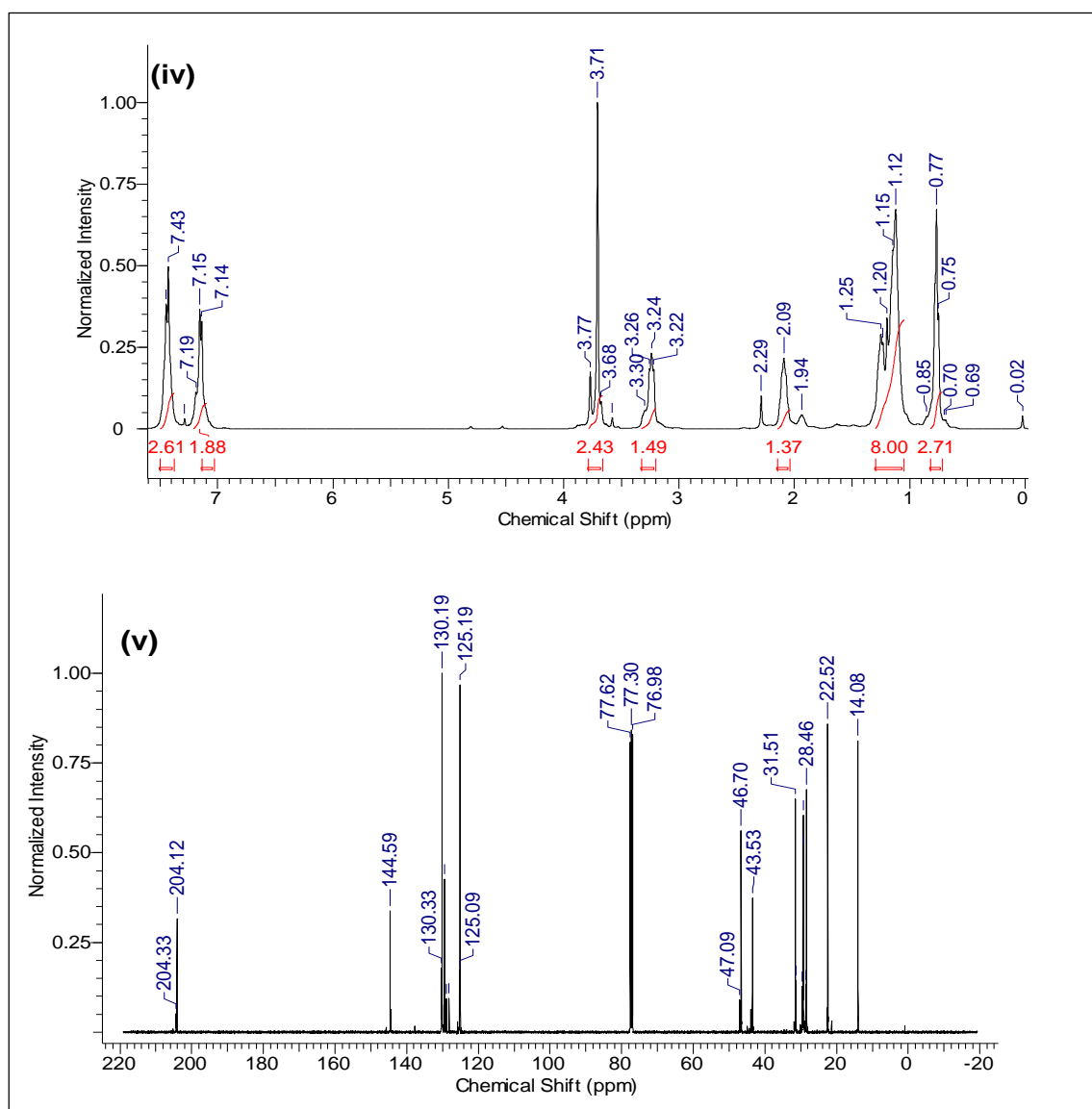


Figura 3.2.3.3.4-B: Espetros de ¹H (iv) e ¹³C (v) RMN da MPHTA carregada com Pd(II) após isotérmica.

Quanto ao espectro de ^{13}C (v) RMN da molécula carregada, não se verifica uma alteração significativa nos valores dos desvios químicos em comparação com os da molécula livre; no entanto, observa-se a duplicação de todos os sinais, com exceção dos do carbono do grupo metilo terminal da cadeia alquílica. A alteração do valor de desvio químico mais notória verifica-se no carbono do grupo tiocarbonilo: na molécula livre, $\delta=206\text{ppm}$, enquanto que na molécula carregada com Pd(II) aparece a duplicação do sinal, com $\delta=204,3\text{ppm}$ e $\delta=204,1\text{ppm}$, o que corrobora o facto de que o Pd(II) possa estar ligado à MPHTA na região do grupo tiocarbonilo.

Uma vez que anteriormente se determinou que a proporção molar MPHTA:Pd(II) é de 2:1 após o contacto com HCl 4,5M, e dado que as duas moléculas do extratante poderão estar ligadas diretamente ao Pd(II) pela região do grupo tiocarbonilo, isto leva a concluir que cada molécula deverá estar ligada em posições diferentes no complexo metálico, originando a duplicação dos sinais no espectro de ^{13}C RMN.

A espectroscopia de UV-Vis de moléculas orgânicas carregadas com iões metálicos pode ser de grande utilidade. Com efeito, é possível recolher informação relevante quanto ao tipo de espécie de Pd(II) extraída de soluções cloretadas acídicas, e estes dados poderão contribuir para uma clarificação do tipo de reação de extração de Pd(II). Existem algumas publicações[20,21,24,84] que recorrem à técnica de espectroscopia de UV-Vis com vista à determinação de espécies de Pd(II) em diferentes soluções orgânicas. Tendo em conta um trabalho publicado na literatura[21], os autores verificaram que no espectro de UV-Vis dos seus extratantes carregados com Pd(II), em tolueno, a espécie monomérica $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ absorve a um comprimento de onda máximo de 476nm, enquanto que o dímero, $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, absorve a 435nm. Assim, no caso de haver extração direta de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, ou a existência de $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ nas fases orgânicas, estas bandas deverão ser inequivocamente observadas.

Efetuaram-se os espectros de UV-Vis da MCHTA 0,03M em tolueno na ausência de Pd(II) e também do composto carregado após a extração de aproximadamente 100mg/L de Pd(II) de HCl 1,5M e 4,5M, **figura 3.2.3.3.4-C**.

Relativamente ao espectro da MCHTA em tolueno na ausência de Pd(II), e usando o tolueno como branco, na **figura 3.2.3.3.4-C** verifica-se uma banda com um λ máximo a variar entre 362 e 363nm. Quanto ao espectro da MCHTA carregada com Pd(II), e usando como branco o extratante em tolueno, verifica-se uma banda que poderá corresponder a espécies envolvendo Pd(II), a um λ

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

máximo de 382nm, e também uma outra banda muito pouco intensa, a um λ que varia entre 442-457nm. Foram obtidos resultados idênticos para as fases orgânicas provenientes do equilíbrio com as soluções aquosas HCl 1,5M e 4,5M.

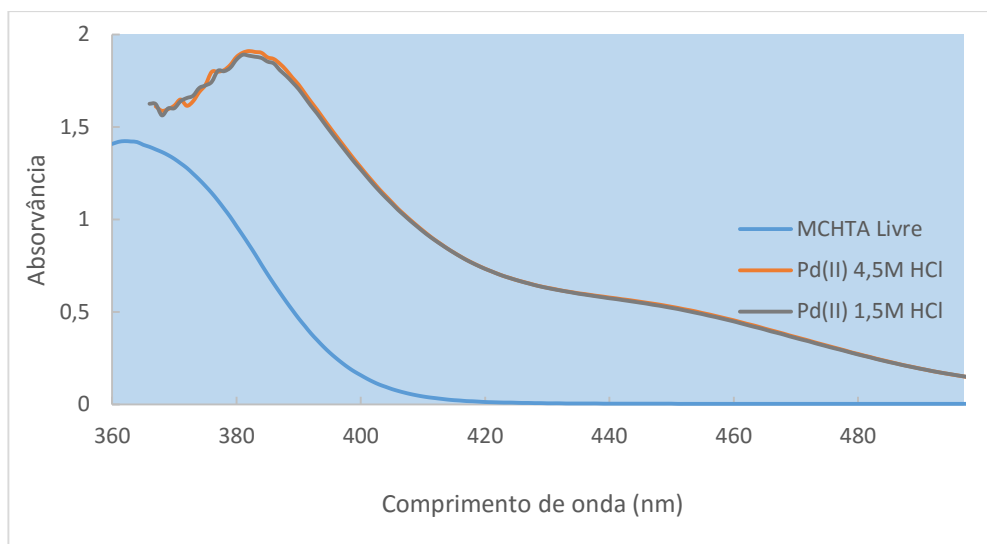


Figura 3.2.3.3.4-C: Espectros de UV-Vis da MCHTA 0,03M em tolueno na ausência de Pd(II) (branco: tolueno) e MCHTA carregada com Pd(II) de HCl 1,5M e 4,5M (branco: MCHTA em tolueno).

Realizou-se procedimento semelhante para o outro extratante, traçando os espectros de UV-Vis da MPHTA 0,03M em tolueno na ausência de Pd(II), e também quando carregada após a extração de aproximadamente 100mg/L de Pd(II) de HCl 1,5M e 4,5M, **figura 3.2.3.3.4-D**.

Para traçar o espectro da MPHTA em tolueno na ausência de Pd(II), usou-se tolueno como branco; verifica-se nitidamente uma banda a um λ máximo a variar entre 360-365nm. Quanto ao espectro da MPHTA carregada com Pd(II), usando como branco a MPHTA em tolueno, verifica-se uma banda correspondente à espécie de Pd(II) a um λ máximo de 388nm, e uma outra banda muito pouco intensa entre 445-450nm. Tal como aconteceu com a MCHTA, os espectros UV-Vis obtidos para as duas soluções orgânicas resultantes de equilíbrio com as soluções de HCl 1,5M e 4,5M são idênticos.

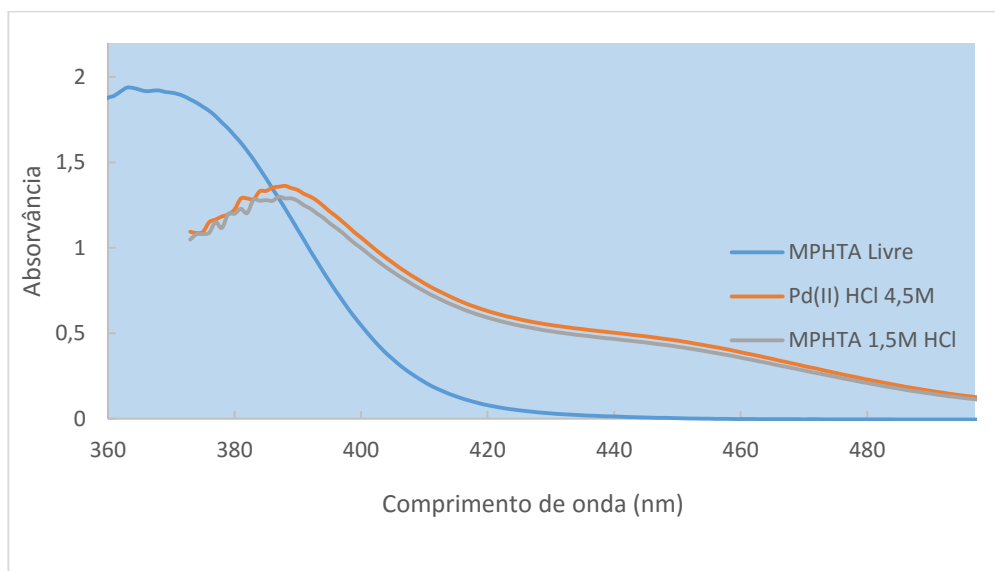


Figura 3.2.3.3.4-D: Espectros de UV-Vis da MPHTA 0,03M em tolueno na ausência de Pd(II) (branco: tolueno) e MPHTA carregada com Pd(II) de HCl 1,5M e 4,5M (branco: MPHTA em tolueno).

Tendo em conta os resultados obtidos neste estudo, pode-se afirmar que a espécie de Pd(II) extraída pelos dois compostos a partir das diferentes concentrações em HCl estudadas, 1,5M e 4,5M, não se encontra sob a forma de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, uma vez que não se verifica a banda correspondente[21] a esta espécie, com $\lambda = 476\text{nm}$, o que permite inferir mais uma vez que a reação de extração de Pd(II) não se deverá processar por um mecanismo de par iônico, mas sim por um mecanismo de coordenação.

3.2.3.3.5 Determinação de densidades de soluções e de volumes molares dos extratantes

A variação da densidade de soluções com a correspondente composição permite prever se ocorre algum tipo de agregação dos compostos na fase orgânica antes do processo de extração. Tal informação é de extrema relevância quando se pretendem conhecer as reações de extração de iões metálicos.

Este estudo foi também muito motivado pelos resultados anteriormente obtidos pelo grupo de investigação[94], onde se analisou o comportamento de monoamidas contendo grupos substituintes no átomo de azoto, tais como fenilo e ciclohexilo, em 1,2-DCE. Verificaram-se que as interações atrativas soluto-soluto são mais fortes em derivados de ciclohexilo do que nos derivados fenílicos, o que conduz a uma agregação dos derivados de ciclohexilo na fase orgânica,

facto que pode condicionar as reações de extração de metais. Face a estas observações considerou-se importante avaliar até que ponto os derivados tioamida tendem ou não a agregar-se no diluente escolhido, tolueno.

Determinaram-se vários parâmetros, tais como: o volume molar do tolueno, $\bar{V}_{tolueno}$, dos extratantes, a MCHTA e a MPHTA, $\bar{V}_{extratante}$; os volumes molares aparentes dos extratantes, $V_{\emptyset,B}$; e também os respetivos volumes molares de excesso a diluição infinita, $V_{extratante}^{E,\infty}$. Através destes parâmetros é possível avaliar o tipo de interações moleculares soluto-soluto e soluto-diluente que poderão existir em solução. Estas propriedades volumétricas foram determinadas com recurso à técnica da densitometria de oscilação mecânica.

O volume molar parcial depende da dimensão e da forma como as moléculas interagem entre si e com o diluente, e dos consequentes rearranjos estruturais entre os diferentes componentes em solução. A variação dos volumes molares parciais pode contribuir para a clarificação das interações intermoleculares existentes entre as diferentes espécies em solução.

A dependência de $V_{\emptyset,B}$ com a composição para misturas binárias de solutos moleculares obedece à equação do tipo polinomial[94], **Eq. 3.2.3.3.5-A**,

$$V_{\emptyset,B} = \bar{V}_B^{\infty} + S_V m + S_{VV} m^2 \quad (\text{Eq. 3.2.3.3.5-A})$$

podendo os termos de ordem superior a 1 ser ou não relevantes na gama de concentrações em estudo. O termo linear, S_V , avalia a natureza das interações soluto-diluente e o termo quadrático, S_{VV} , as interações soluto-soluto.

O volume molar parcial a diluição infinita, e particularmente o volume molar parcial de excesso a diluição infinita, fornece informações sobre as interações soluto-diluente, e a dependência do $V_{\emptyset,B}$ com a concentração revela as interações soluto-soluto[94,95,110,111].

Com base nos resultados experimentais apresentados na **tabela C1 (ver anexo C)**, ilustram-se seguidamente os cálculos subjacentes às determinações do volume molar do tolueno, $\bar{V}_{tolueno}$, volume molar do soluto, $\bar{V}_{extratante}$, volume molar aparente a diluição infinita, $\bar{V}_{extratante}^{\infty}$, e volume molar de excesso a diluição infinita, $\bar{V}_{extratante}^{E,\infty}$, para a MPHTA.

A representação gráfica, **figura 3.2.3.3.5-A**, da variação do volume molar das diferentes soluções binárias preparadas (tolueno-MPHTA) em função da fração molar do soluto (MPHTA), x_B , obedece a uma equação linear do tipo $y = 143,00x + 106,92$.

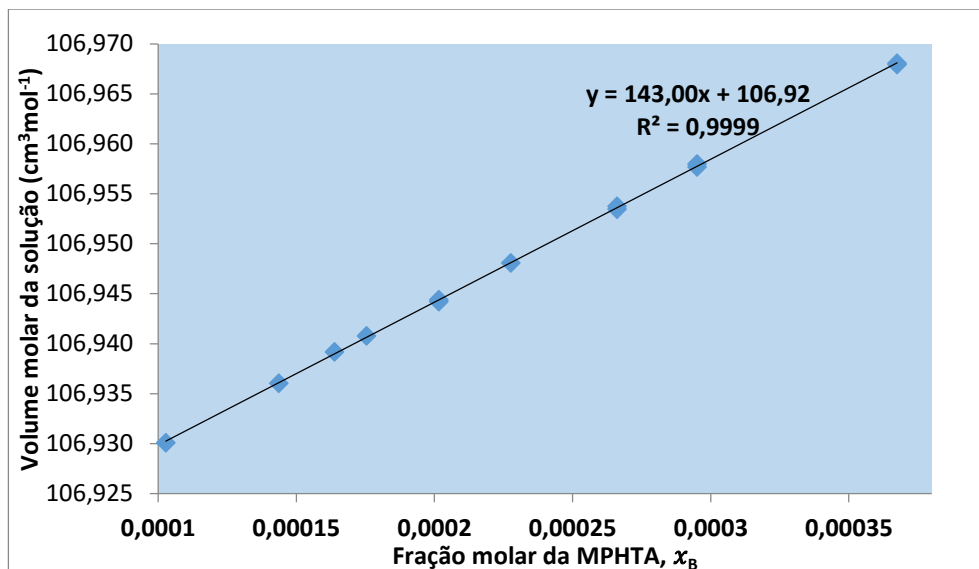


Figura 3.2.3.3.5-A: Representação gráfica do volume molar da solução em função da fração molar do extratante, MPHTA.

É possível estimar o volume molar do tolueno, $\bar{V}_{\text{tolueno}} = 106,92\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$, o qual corresponde ao valor da ordenada na origem.

O volume molar da MPHTA corresponde a $x_B = 1$, ou seja, é a soma entre o declive da reta e o volume molar do tolueno.

Logo, obtém-se que $\bar{V}_{\text{MPHTA}} = 106,92 + 143,004 = 249,92\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$.

Outra propriedade volumétrica que se determinou foi o volume molar aparente do soluto, através da relação gráfica representada na **figura 3.2.3.3.5-B**.

A dependência linear na gama de concentrações em estudo, **figura 3.2.3.3.5-B**, permite calcular o valor do volume molar do extratante, MPHTA, a diluição infinita, por extrapolação para o abcissa igual a zero ($x = 0$), $\bar{V}_{\text{extratante}}^{\infty} = 325,97\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$.

O volume molar de excesso a diluição infinita, $V_{\text{extratante}}^{E\infty}$, é de grande utilidade, pois em condições de diluição infinita a interação soluto-soluto desaparece, sendo possível avaliar as interações soluto-diluyente independentemente do efeito da composição[95]. Logo, tendo em conta

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

a relação $V_{extratante}^{E\infty} = \bar{V}_{extratante}^{\infty} - \bar{V}_{extratante}$, o volume molar de excesso a diluição infinita será $V_{extratante}^{E\infty} = 325,97 - 254,16 = 71,81\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$.

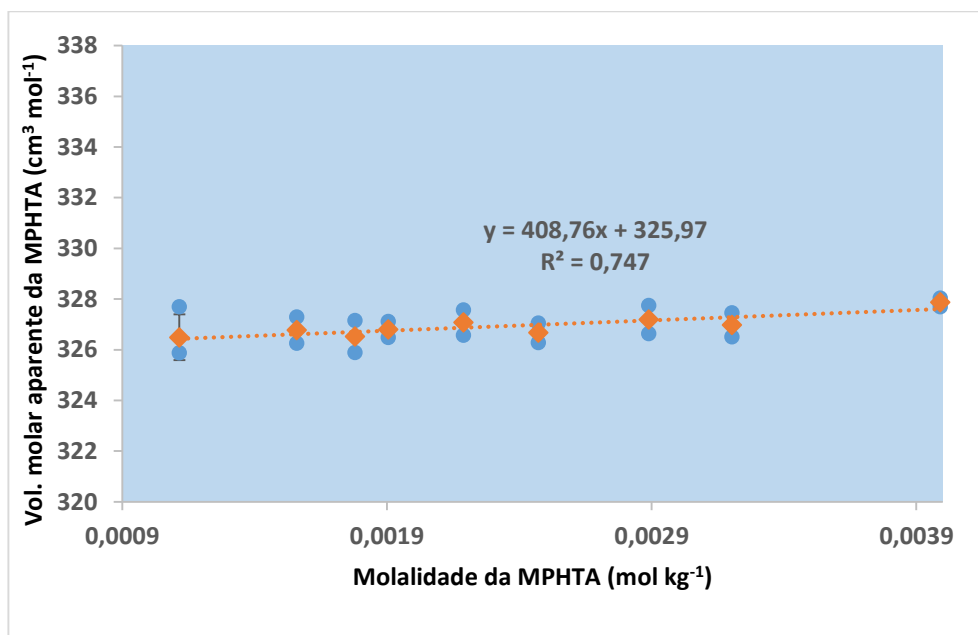


Figura 3.2.3.3.5-B: Representação gráfica do volume molar aparente em função da molalidade para a MPHTA.

É de realçar que o valor utilizado do volume molar do extratante, $\bar{V}_{MPHTA} = 254,16\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$, é o obtido diretamente após injeção da amostra no aparelho, a partir da densidade do extratante puro, e não o valor obtido por extrapolação, $x_B = 1$, calculado anteriormente, pois tratando-se de um composto líquido à temperatura ambiente de trabalho, o cálculo direto é mais exato do que qualquer estimativa obtida por extrapolação.

Para o sistema MCHTA-tolueno (**ver tabela C2, anexo C**), e com base em idêntico procedimento de cálculos, representa-se graficamente na **figura 3.2.3.3.5-C** a variação do volume molar das diferentes soluções binárias preparadas (tolueno-MCHTA) em função da fração molar do soluto (MCHTA).

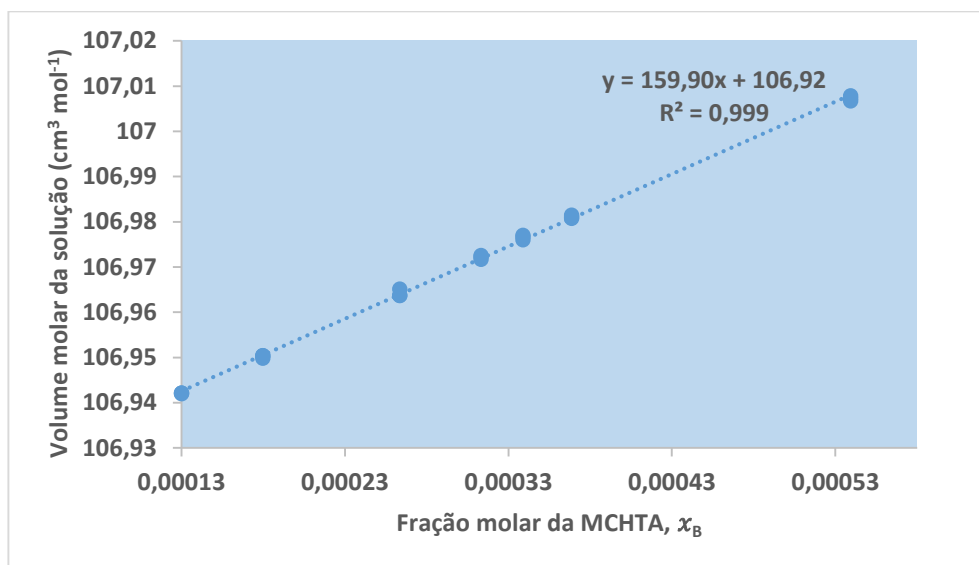


Figura 3.2.3.3.5-C: Representação gráfica do volume molar da solução em função da fração molar do extratante, MCHTA.

Desta relação gráfica obtém-se o volume molar do solvente, $\bar{V}_{\text{tolueno}} = 106,92 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, e o volume molar do extratante, $\bar{V}_{\text{MCHTA}} = 106,92 + 159,9 = 266,82 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

Na **figura 3.2.3.3.5-D** encontra-se representado graficamente o volume molar aparente do extratante, MCHTA, em função da respetiva molalidade.

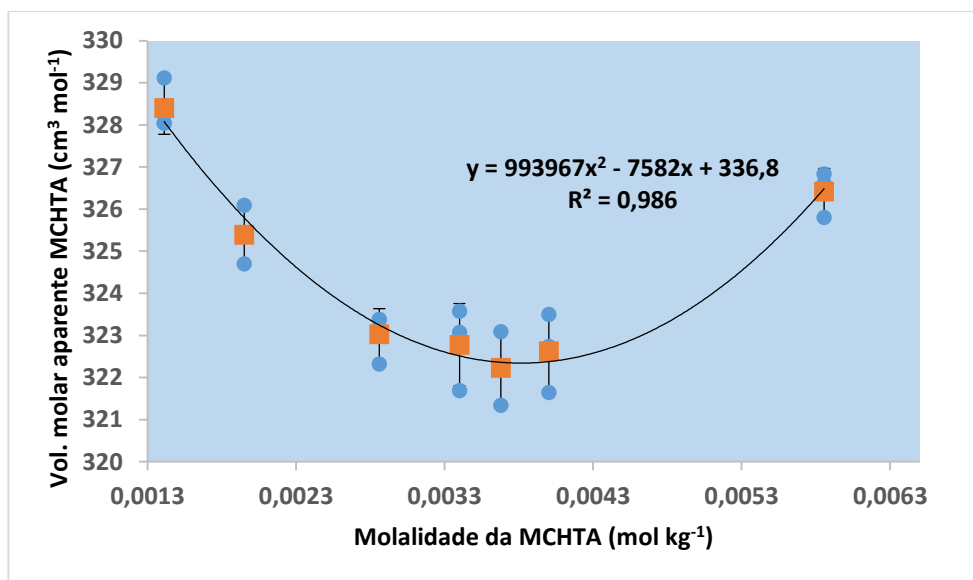


Figura 3.2.3.3.5-D: Representação gráfica do volume molar aparente em função da molalidade para a MCHTA.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

De modo a fazer uma análise comparativa dos resultados obtidos com base nos gráficos das **figuras 3.2.3.3.5-A a D**, estão representados a seguir os valores determinados nas **tabelas 3.2.3.3.5-A e 3.2.3.3.5-B**.

Primeiramente, fez-se uma análise comparativa (**tabela 3.2.3.3.5-A**) dos valores da densidade do tolueno a $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$, obtidos nos diversos ensaios, com os dados da literatura. Os valores experimentais revelam uma excelente concordância (desvios $\leq 0,1\%$) o que assegura a confiança nas restantes determinações para as soluções dos extratantes.

Tabela 3.2.3.3.5-A: Densidade determinada para o tolueno puro e sua comparação com os valores da literatura.

Extratante	ρ_{tolueno} (g/cm ³) (*)	\bar{V}_{tolueno} (cm ³ /mol)	Valores da literatura (g/cm ³)
MPHTA	$0,861814 \pm 6 \times 10^{-6}$	106,92	0,8623[112]; 0,86215[113]
MCHTA	$0,861754 \pm 5 \times 10^{-6}$	106,92	0,86213; 0,86216[114]

(*) - valores determinados experimentalmente.

Na **tabela 3.2.3.3.5-B** apresentam-se os resultados das determinações para os dois extratantes estudados.

Tabela 3.2.3.3.5-B: Valores obtidos com base no tratamento dos dados das figuras 3.2.3.3.5-A a D.

Extratante	ρ (g/cm ³)	$\bar{V}_{\text{extratante}}$ (cm ³ /mol)	$\bar{V}_{\text{extratante}}^\infty$ (cm ³ /mol)	$\bar{V}_{\text{extratante}}^{E\infty}$ (cm ³ /mol)	S_v	S_{vv}
MPHTA	$0,98130 \pm 4,8 \times 10^{-6}$	254,15(**)	325,97	71,82	408,76	-----
MCHTA	$0,95027 \pm 1,0 \times 10^{-6}$	268,83(**)	336,80	67,97	-7582,00	993967

(**) – volume molar obtido diretamente a partir da densidade do extratante puro.

As **tabelas 3.2.3.3.5-A e B** permitem concluir que:

- O volume molar parcial a diluição infinita, $\bar{V}_{\text{extratante}}^\infty$, e particularmente o volume molar parcial de excesso a diluição infinita, $\bar{V}_{\text{extratante}}^{E,\infty}$, que fornecem informações sobre as interações soluto-diluyente, apresentam valores elevados e positivos para os dois extratantes na gama de concentrações estudadas, o que leva a concluir de forma clara que as interações soluto-diluyente são repulsivas e relativamente fortes. Esta forte repulsão na gama de concentrações mais

diluídas aumenta a tendência para a adsorção do extratante na interface líquido-líquido, favorecendo todo e qualquer processo interfacial envolvendo o extratante, nomeadamente a extração por solventes;

- A dependência de $V_{\phi,B}$ com a concentração revela as interações soluto-diluyente e soluto-soluto, e permite avaliar o que acontece quando a composição da esfera de solvatação do soluto é progressivamente enriquecida em diluyente. Esta variação obedece a uma equação de primeira ordem para a MPHTA (**figura 3.2.3.3.5-B**), e a uma equação quadrática para a MCHTA (**figura 3.2.3.3.5-D**). A MCHTA apresenta um termo de 1ª ordem negativo com um valor absoluto elevado (-7582), o que indica que a interação atrativa soluto-diluyente é mais fraca do que a soluto-soluto. O termo de 2ª ordem é positivo e elevado (993967), revelando uma interação soluto-soluto forte e atrativa na gama de concentrações estudada, o que leva a concluir que há tendência da MCHTA para se agregar entre si em tolueno, facto este que corrobora os estudos anteriormente realizados com derivados monoamida[94] com grupos ciclohexilo, em 1,2-DCE.

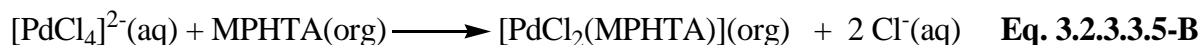
- Na MPHTA a atração soluto-diluyente é significativa, o que explica a dependência linear observada com um termo de 1ª ordem positivo, sugerindo que a maior deslocalização de carga no derivado fenílico potencia a interação entre extratante e diluyente e impede a formação de agregados de extratante no diluyente.

- Os resultados obtidos para a MCHTA, de alguma tendência de agregação, corroboram os valores elevados dos declives encontrados no estudo da estequiometria MCHTA: Pd(II) usando o método convencional, $\log D$ vs \log [extratante], para além das considerações anteriormente referidas.

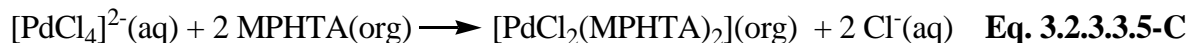
Atendendo aos resultados obtidos para os estudos de reação de extração de Pd(II) pelas MPHTA e MCHTA descritos ao longo da presente subsecção, propõem-se as seguintes equações para expressar as reações químicas envolvidas:

MPHTA:

- Extração a partir de 1,5M HCl



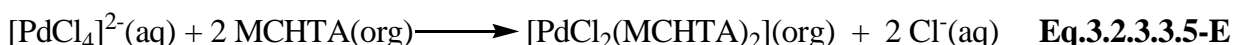
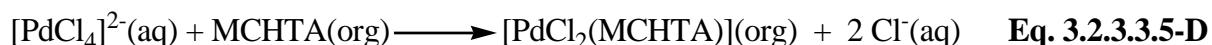
Extração a partir de 4,5M HCl



MCHTA:

Os dados de equilíbrio sugerem a coexistência de espécies MCHTA: Pd(II) com estequiometria 1:1 e 2:1, com proporções equivalentes para os dois meios aquosos (1,5M e 4,5M HCl). Por outro lado, apesar da agregação da MCHTA para concentrações acima de 0,01M em tolueno ser considerável, a sua elevada afinidade para com o Pd(II) irá muito provavelmente superar as interações soluto-soluto em solução, pelo que não será imprescindível incluir este fenómeno na escrita das reações de extração. Assim, propõe-se:

- Extração a partir de 1,5M e 4,5M HCl



3.2.3.4 Isotérmicas de equilíbrio de extração

Os estudos de isotérmicas de equilíbrio de extração tiveram como objetivo determinar a capacidade máxima de carregamento de Pd(II) para cada extratante em tolueno (**ver subsecção 2.4.3.4**), sendo este detalhe muito importante sob o ponto de vista de aplicação.

Na **figura 3.2.3.4-A** apresentam-se as isotérmicas de equilíbrio de extração obtidas para as MPHTA e MCHTA em tolueno, através da representação gráfica das concentrações de Pd(II) nas fases orgânicas em função das remanescentes nas fases aquosas após equilíbrio (4,5M HCl).

Verifica-se nitidamente a grande capacidade que os dois extratantes possuem em carregar Pd(II), sendo que para a MPHTA o limite máximo de carregamento foi de 1866mg/L, enquanto que a MCHTA evidenciou uma maior capacidade, um valor aproximado de 2043mg/L.

As isotérmicas de equilíbrio de extração também permitem inferir quanto à estequiometria extratante/Pd(II) no limite de saturação. Tendo em conta os valores obtidos, a razão molar estequiométrica encontrada foi de 1,7 para os dois extratantes. Estes valores sugerem que no limite de saturação as espécies existentes na fase orgânica exibem uma estequiometria extratante/Pd(II) de 2:1 para as MPHTA e MCHTA; no entanto, a razão 1:1 também pode existir. Estes resultados corroboram os estudos descritos na **subsecção 3.2.3.3**.

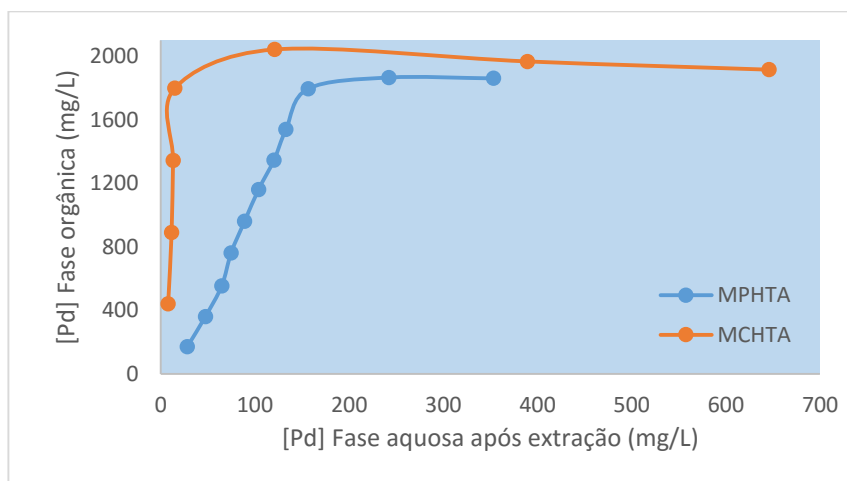


Figura 3.2.3.4-A: Isotérmicas de equilíbrio de extração para os dois extratantes (100 ou 200mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, MPHTA 0,03M ou MCHTA 0,033M em tolueno, A/O=2 e 3, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min). (O desvio padrão é de $\pm 5\%$).

De modo a recuperar o Pd(II) acumulado por cada extratante após as respectivas isotérmicas de equilíbrio, realizaram-se estudos de reextração usando soluções aquosas de tioureia em HCl, **tabela 3.2.3.4-A**.

Tabela 3.2.3.4-A: Resultados de reextração de Pd(II) dos extratos orgânicos obtidos após as isotérmicas de equilíbrio de extração envolvendo a MPHTA e MCHTA.

Fase orgânica carregada	%REE	
	Fase aquosa: tioureia 0,1M em 1,0M HCl	Fase aquosa: tioureia 2,0M em 2,0M HCl
MPHTA+Pd(II)	1ª REE: 10,0 / 2ª REE: 11,0	-----
MCHTA+ Pd(II)	-----	1ª REE: 25,5 / 2ª REE: 32,5

Com base nos resultados apresentados na **tabela 3.2.3.4-A** pode-se afirmar, de um modo geral, que os estudos de reextração de Pd(II) não foram bem sucedidos. Para a recuperação de Pd(II) da MPHTA realizaram-se duas reextrações sucessivas utilizando tioureia 0,1M em 1,0M HCl e A/O=3, conforme indicado na **subsecção 2.4.3.4**. Após a primeira reextração verificou-se a formação de um precipitado amarelo na fase orgânica; logo, transferiu-se a mistura para uma ampola de decantação e separaram-se as fases, tendo-se analisado a fase aquosa por AAS. Obteve-se uma percentagem de reextração de 10%. O precipitado amarelo foi sujeito a reextração adicionando-se nova porção de solução de tioureia 0,1M em 1,0M HCl. Após 30min de contacto

verificou-se o desaparecimento do precipitado, separaram-se as fases, e após a análise da fase aquosa por AAS determinou-se uma %REE de 11%. Durante a primeira reextração, a formação do precipitado poderá ter ocorrido devido à concentração em Pd(II) presente na fase orgânica carregada ser elevada ($[Pd(II)] = 1866 \text{ mg/L}$) e a concentração de tioureia usada para a reextração ser relativamente baixa.

Contudo, verificou-se que a fase orgânica após a segunda reextração possuía uma cor amarela intensa, o que indica que ainda existia Pd(II) em solução. No entanto, não se realizaram mais contactos por forma a recuperar todo o Pd(II) existente na fase orgânica.

Quanto à MCHTA carregada com Pd(II), por forma a evitar a formação de precipitado, usou-se tioureia 2,0M em 2,0M HCl e A/O=1. Infelizmente verificou-se novamente a formação de um precipitado amarelo mas em quantidade muito inferior ao encontrado para a MPHTA, o que leva a concluir que, de facto, o aumento da concentração em tioureia e HCl foi benéfico para a reextração. Acredita-se que, se se tivesse utilizado uma razão de fases A/O=3 como anteriormente, a probabilidade de não se formar precipitado seria ainda maior. Da primeira reextração a percentagem de recuperação de Pd(II) foi de 25,5%, e da segunda, usando o precipitado formado, obtiveram-se mais 32,5%. Após a segunda reextração a cor da fase orgânica era ainda amarela, indício de que ainda existia Pd(II) em solução, mas contudo não se realizaram mais contactos reextrativos.

3.2.3.5 Reutilização das fases orgânicas

A reutilização é uma questão importante sob o ponto de vista económico. No processo de reextração, o metal é reextraído para uma nova fase aquosa, libertando o extratante. É de primordial relevância que com esta libertação se regenere o extratante, mantendo-o ativo para um novo processo de extração/reextração, ou seja, os processos serão dispendiosos se não for possível reutilizar os extratantes. É com este propósito que se avaliou a capacidade dos extratantes, MCHTA e MPHTA, em serem reutilizados num processo de extração/reextração.

Para avaliar a capacidade de reutilização da MPHTA 0,03M em tolueno realizaram-se cinco ciclos consecutivos de extração/reextração, usando-se como fase aquosa inicial 100mg/L de Pd(II) em duas concentrações diferentes de HCl, 1,5M e 4,5M (**ver subsecção 2.4.3.5**).

Na **figura 3.2.3.5-A** encontram-se representados graficamente os valores de D de Pd(II) a partir de HCl 1,5M, em função do número de ciclos consecutivos realizados, indicando-se também as %E e %REE obtidas.

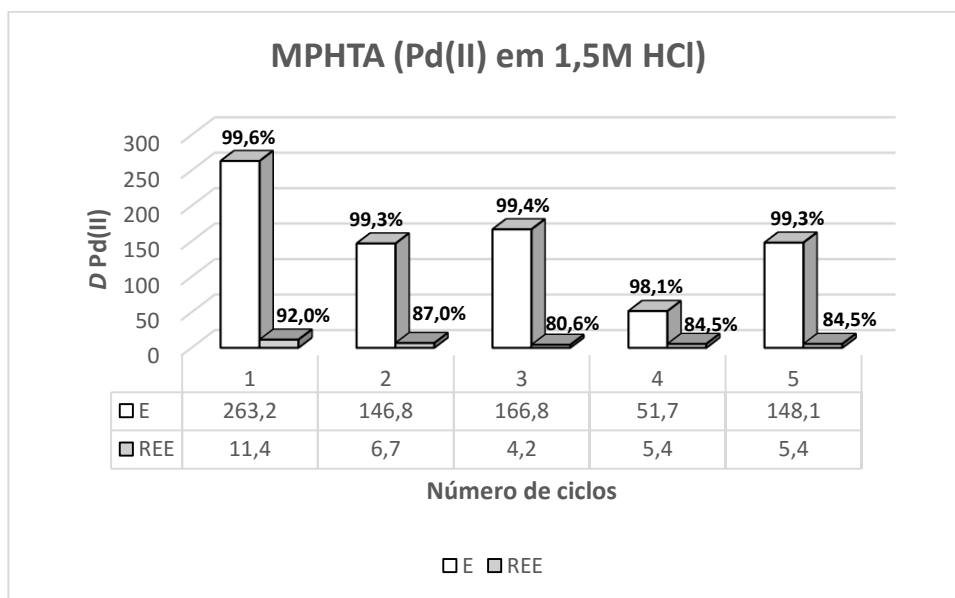


Figura 3.2.3.5-A: Representação gráfica de D Pd(II) vs o número de ciclos realizados (MPHTA 0,03M tolueno, 100mg/L de Pd(II) em HCl 1,5M, tiourea 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min) (o desvio padrão é de $\pm 5\%$).

Os resultados evidenciam claramente a elevada capacidade de reutilização da MPHTA para a recuperação de Pd(II) de HCl 1,5M, apresentando %E acima de 98% e %REE superiores a 80%. De um modo geral verifica-se que, ao fim de cinco ciclos consecutivos, as %E/REE são praticamente constantes. As %REE são relativamente menores do que as %E, mas sempre a níveis considerados elevados. Quanto aos valores de D : no primeiro ciclo verifica-se um valor para extração muito elevado, ocorrendo uma diminuição nos ciclos seguintes, mas sempre bastante eficientes; relativamente aos valores de D para as reextrações verifica-se uma estabilização dos mesmos e com valores menos elevados, mas igualmente bastante satisfatórios.

Relativamente à reutilização da MPHTA na recuperação de Pd(II) de HCl 4,5M, representa-se graficamente o D Pd(II) em função do número de ciclos de reutilização, sendo que para este caso foram realizados quatro ciclos, **figura 3.2.3.5-B**.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

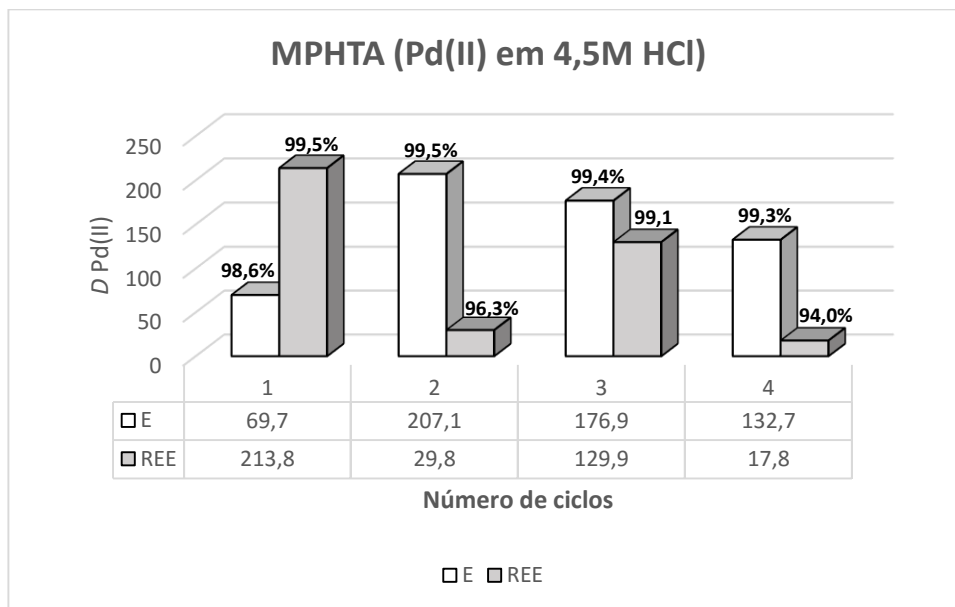


Figura 3.2.3.5-B: Representação gráfica de $D_{Pd(II)}$ vs o número de ciclos realizados (MPHTA 0,03M tolueno, 100mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min) (o desvio padrão é de $\pm 5\%$).

Para a recuperação de Pd(II) de 4,5M HCl pela MPHTA verifica-se também uma ótima capacidade e eficiência na extração e reextração.

De um modo geral, a MPHTA apresenta uma ótima robustez e estabilidade para a recuperação de Pd(II) de 1,5M e 4,5M HCl ao fim de cinco e quatro ciclos de reutilização, respetivamente.

Por forma a fazer uma análise comparativa da performance dos dois extratantes, realizou-se idêntico procedimento de reutilização da MCHTA. Na **figura 3.2.3.5-C** representa-se graficamente a variação do coeficiente de distribuição, $D_{Pd(II)}$ em função de cinco ciclos de reutilização para a recuperação de Pd(II) de HCl 1,5M.

Os resultados evidenciam claramente uma excelente capacidade de recuperação de Pd(II) de HCl 1,5M pela MCHTA. Relativamente às extrações ao fim de cinco ciclos, notam-se que os valores de D e %E são elevados e com ligeiras diferenças, o que realça a estabilidade da MCHTA neste meio. Quanto às reextrações, os valores de D e %REE também são elevados, revelando uma ótima eficiência na reextração de Pd(II) usando a tioureia 0,1M em 1,0M HCl.

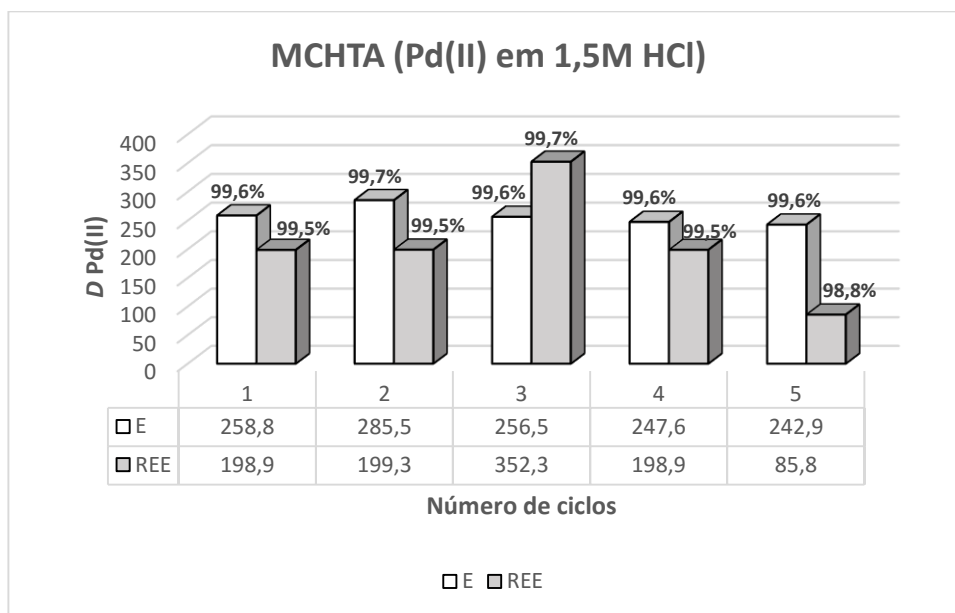


Figura 3.2.3.5-C: Representação gráfica de D Pd(II) vs número de ciclos realizados (MCHTA 0,03M tolueno, 100mg/L de Pd(II) em HCl 1,5M, tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min) (o desvio padrão é de $\pm 5\%$).

Quanto à reutilização da MCHTA na recuperação de Pd(II) de HCl 4,5M realizaram-se cinco ciclos de extração/reextração, **figura 3.2.3.5-D**.

Realça-se novamente a grande performance e estabilidade da MCHTA em recuperar Pd(II). Com o aumento da concentração em HCl de 1,5M para 4,5M verifica-se uma ótima eficiência de extração/reextração e valores de D estáveis e elevados para o Pd(II).

Em suma, verifica-se que as MPHTA e MCHTA apresentam uma ótima eficiência e estabilidade na recuperação de Pd(II) tanto de HCl 1,5M como de 4,5M ao fim de vários ciclos de reutilização. Pode afirmar-se contudo que a MCHTA é muito mais eficiente, apresentando valores de D para Pd(II) mais estáveis e elevados.

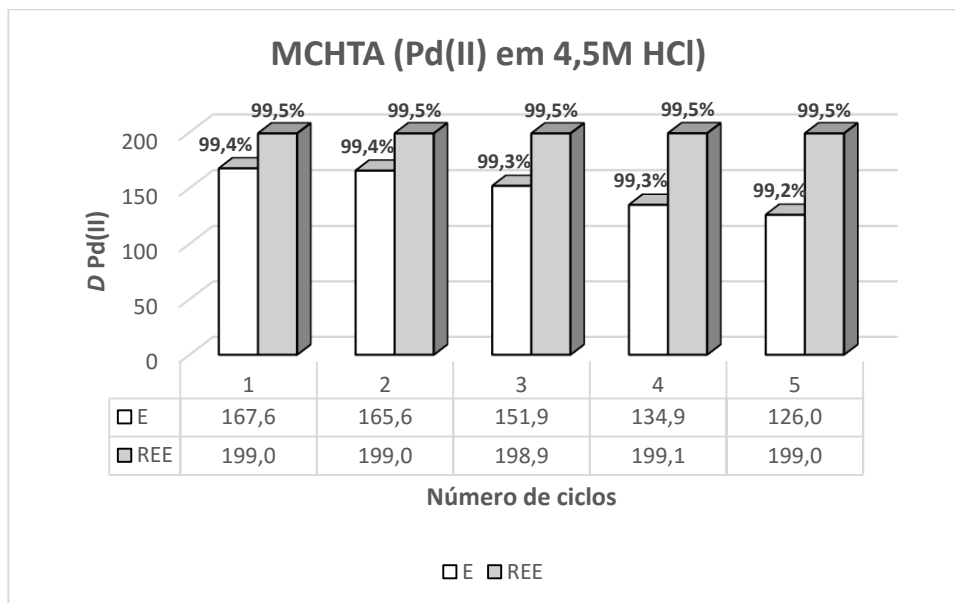


Figura 3.2.3.5-D: Representação gráfica de D Pd(II) vs número de ciclos realizados (MCHTA 0,03M tolueno, 100mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, tiourea 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min) (o desvio padrão é de $\pm 5\%$).

3.2.3.6 Seletividade para o Pd(II)

Neste estudo pretendeu-se avaliar de um modo comparativo os dois extratantes derivados de tioamida, MPHTA e MCHTA, 0,03M em tolueno, por forma a verificar qual dos extratantes apresenta uma maior seletividade para a recuperação de 100mg/L de Pd(II) de duas soluções aquosas cloretadas acídicas diferentes, 4,0 e 6,0M HCl, contendo outros metais: 100mg/L de Pt(IV), 100mg/L de Rh(III) e aproximadamente 500mg/L de Fe(III) e Al(III).

Conforme o procedimento descrito na **subsecção 2.4.3.6**, prepararam-se cinco combinações diferentes dos metais seleccionados em HCl 4,0M e 6,0M. Estas concentrações foram escolhidas por forma a simular lixívias hidrometalúrgicas reais, uma vez que estas são normalmente usadas com concentrações de HCl relativamente elevadas, de modo a solubilizar os metais pretendidos.

Na **figura 3.2.3.6-A** estão representados graficamente os valores D de cada metal, em função das diferentes combinações dos metais seleccionados, por forma a avaliar a seletividade da MPHTA 0,03M em tolueno para o Pd(II).

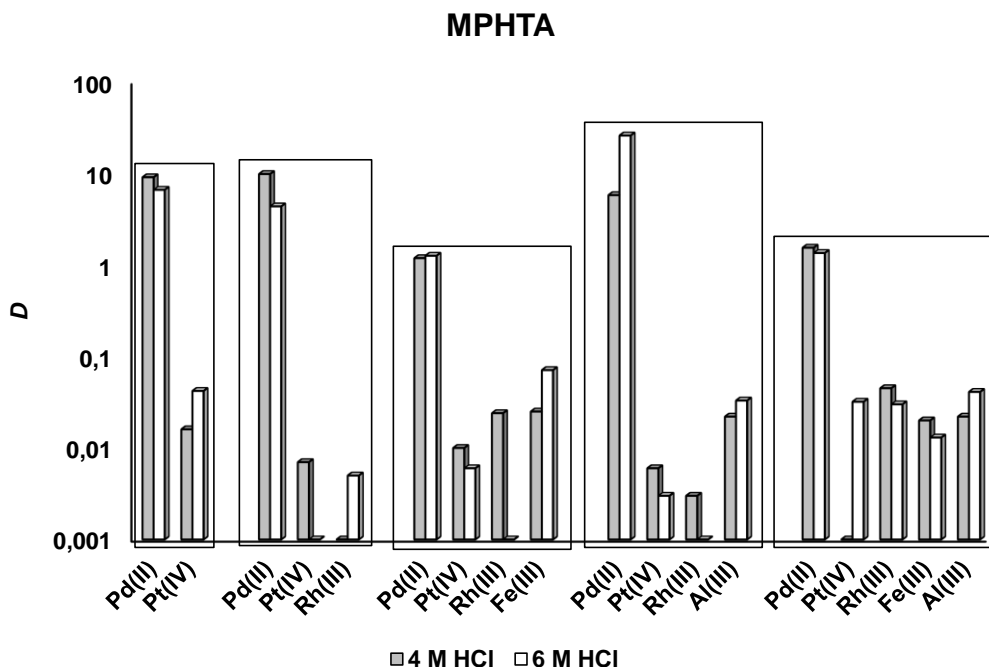


Figura 3.2.3.6-A: Avaliação da seletividade da MPHTA 0,03M em tolueno para o Pd(II) na presença simultânea de outros metais em HCl 4,0M e 6,0M (A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min). (Desvio padrão $\pm 5\%$).

Os resultados apresentados na **figura 3.2.3.6-A** evidenciam a capacidade seletiva da MPHTA em tolueno para o Pd(II). Para a combinação binária, existindo em solução 100mg/L de Pd(II) e Pt(IV), observa-se uma capacidade seletiva excelente da MPHTA para o Pd(II), apresentando valores de $D=9,1$ e $6,6$, enquanto que para a Pt(IV) $D=0,02$ e $0,04$, em HCl 4,0M e 6,0M, respectivamente. Em termos de %E para o Pd(II) foi de 90,1% e 86,9%, enquanto que para a Pt(IV) foi de 1,6% e 4,0%, para HCl 4,0M e 6,0M, respectivamente.

Analisando a capacidade seletiva da MPHTA para a extração de 100mg/L Pd(II) na presença de 100mg/L de Pt(IV) e 100mg/L de Rh(III), os valores de D Pd(II) continuam elevados e constantes comparativamente aos da combinação binária, ou seja, a presença de Rh(III) não afeta a capacidade seletiva do extratante para o Pd(II). A MPHTA apresenta uma afinidade praticamente nula para a extração de Pt(IV) de HCl 6,0M, e para o Rh(III) de HCl 4,0M.

Para a combinação quaternária envolvendo Fe(III) com uma concentração aproximada de 500mg/L, verifica-se uma alteração significativa nos valores de D de Pd(II), ou seja, a presença de Fe(III) afeta de modo negativo a seletividade da MPHTA para o Pd(II), pois há uma diminuição de cerca de dez vezes dos valores de D comparativamente aos da combinação ternária. De certa forma,

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

a presença de Fe(III) faz aumentar a afinidade do referido extratante para os restantes metais em detrimento de Pd(II), exceptuando-se o caso do Rh(III) de HCl 6,0M, em que o valor de D é praticamente nulo.

Para a combinação quaternária em que se substitui o Fe(III) por 500mg/L de Al(III), verifica-se, de um modo geral, que os valores de D de extração de Pd(II) se aproximam dos encontrados para o caso da combinação ternária anterior, ou seja, comprova-se claramente que o Al(III) não afeta a seletividade da MPHTA para a extração de Pd(III) quer de HCl 4,0M quer para 6,0M HCl.

A combinação dos cinco metais, 100mg/L de cada metal (Pd(II), Pt(IV) e Rh(III)), na presença de 500mg/L de Fe(III) e de Al(III) revela de novo a problemática da presença do Fe(III), facto que leva à diminuição da seletividade da MPHTA para o Pd(II), bem como a um ligeiro aumento de extração para os restantes metais.

Pode afirmar-se, de um modo geral, que a MPHTA apresenta uma ótima capacidade seletiva para a extração de Pd(II), quer de HCl 4,0M quer de 6,0M, na ausência de Fe(III) (valores de D a variar entre 5 e 26), ou seja, a MPHTA pode ser útil para extrair seletivamente Pd(II) na presença de Pt(IV), Rh(III) e Al(III) de sistemas em que não existam contaminações de Fe(III). O comportamento extrativo é relativamente semelhante para HCl 4,0M e 6,0M. O Fe(III) pode ser extraído tanto por um mecanismo de par iónico como por solvatação[115]; devido a este facto, este ião metálico deverá de certa forma competir com o Pd(II), impedindo a sua extração seletiva pela MPHTA.

Após os estudos de seletividade procedeu-se ao processo de reextração de Pd(II) usando tioureia 0,1M em 1,0M HCl. No entanto, realizou-se uma lavagem prévia de cada fase orgânica carregada com água destilada. Esta lavagem teve como intuito verificar se haveria possibilidade de minimizar os contaminantes metálicos na fase orgânica, por forma a que o processo de reextração de Pd(II) fosse o mais seletivo possível. Após a análise das fases aquosas de lavagem foi possível verificar que estas praticamente não continham metais, exceto as provenientes do contacto com a combinação quaternária com Fe(III), e com a dos cinco metais. Assim, com a lavagem, foi possível remover quase a totalidade de Fe(III) das fases orgânicas carregadas com Pd(II).

Os valores de D de reextração de Pd(II) obtidos variaram entre 15 a 48, apresentando %REE superiores a 90% na maioria dos casos, sendo que para os restantes metais os valores de D são

inferiores a 1. A solução de tioureia 0,1M em 1,0M HCl mostrou ser muito eficiente e seletiva para a recuperação de Pd(II).

Realizou-se idêntico procedimento para avaliação de seletividade da MCHTA para o Pd(II) em presença dos metais anteriormente mencionados. Os resultados encontram-se representados graficamente na **figura 3.2.3.6-B**.

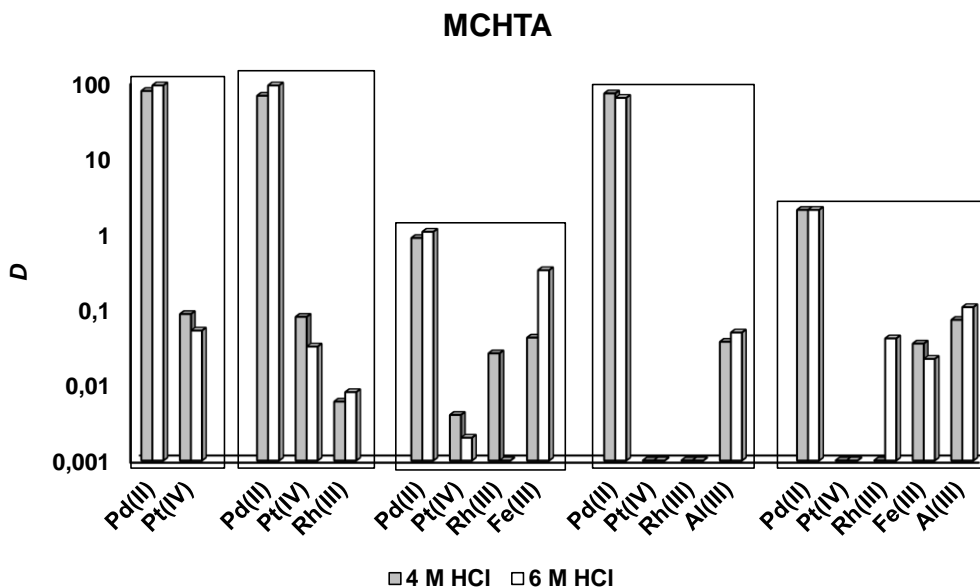


Figura 3.2.3.6-B: Avaliação da seletividade da MCHTA 0,03M em tolueno para o Pd(II) na presença simultânea de outros metais em HCl 4,0 e 6,0M (A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min). (Desvio padrão $\pm 5\%$).

De um modo geral, observando os resultados apresentados na **figura 3.2.3.6-B**, verifica-se um comportamento extrativo semelhante ao anterior por parte da MCHTA para o Pd(II), em HCl 4,0M e 6,0M.

Comparando os dois compostos, observa-se claramente a maior capacidade extrativa da MCHTA perante os metais em estudo; os valores de D de Pd(II) são praticamente dez vezes superiores aos obtidos na extração com a MPHTA. Os valores de D para os restantes metais também aumentam ligeiramente na maioria dos casos, o que afetou de certo modo a sua seletividade perante o Pd(II), ou seja, a MPHTA é mais seletiva para o Pd(II) na presença dos restantes metais; é, no entanto, menos eficiente. A presença de Fe(III) também influencia negativamente a seletividade da MCHTA para o Pd(II) pelas mesmas razões anteriormente referidas.

Para os estudos de reextração de Pd(II) das fases orgânicas carregadas resultantes fez-se igualmente uma pré-lavagem com água destilada. Também se verificou que, com esta lavagem, apenas é possível remover o Fe(III) praticamente na totalidade, mantendo-se os restantes metais na fase orgânica carregada. Para a reextração de Pd(II) usou-se tioureia 0,1M em 1,0M HCl. Os valores de D obtidos para o Pd(II) variaram entre 1,2 a 23,0 sendo que as %REE variaram entre 54% e 97%. A solução de tioureia 0,1M em 1,0M HCl mostrou ser seletiva, embora se tenham detetado quantidades residuais de Fe(III) e Al(III) nas fases aquosas de reextração. No entanto, a Pt(IV) e o Rh(III) praticamente não são reextraídos.

3.2.3.7 Extração com outros diluentes

Conforme referido na **subsecção 1.2.2.1**, o diluente a ser utilizado num processo extrativo deve possuir certos requisitos. Atualmente uma das questões pertinentes é a problemática do uso de determinados diluentes que têm um efeito nefasto à saúde humana e ao ambiente, como por exemplo os organoclorados. Foi com este propósito que, neste projeto, se utilizou na maioria dos casos tolueno, um diluente mais amigo do ambiente, em vez de 1,2-DCE, que é muito usado nas diversas publicações consultadas. Nesta perspetiva, resolveu-se testar outros diluentes, como por exemplo os comerciais utilizados pelas indústrias hidrometalúrgicas (queroseno, *Shellsol*[®] D70) conforme descrito na **subsecção 2.4.3.7**. O decan-1-ol foi necessário para facilitar a dissolução completa dos extratantes nos respetivos diluentes.

Na **figura 3.2.3.7-A** estão representados graficamente os resultados dos estudos de reutilização da MPHTA para a recuperação de Pd(II). Apresentam-se os valores de D em função de quatro ciclos de extração/reextração realizados, assim como as respetivas %E e %REE.

Os valores de D e as respetivas %E e %REE apresentados na **figura 3.2.3.7-A** evidenciam claramente a robustez e estabilidade da MPHTA num diluente diferente do estudado anteriormente. A partir do segundo ciclo de extração verifica-se uma estabilização dos valores de D e respetiva %E, com valores bastante elevados.

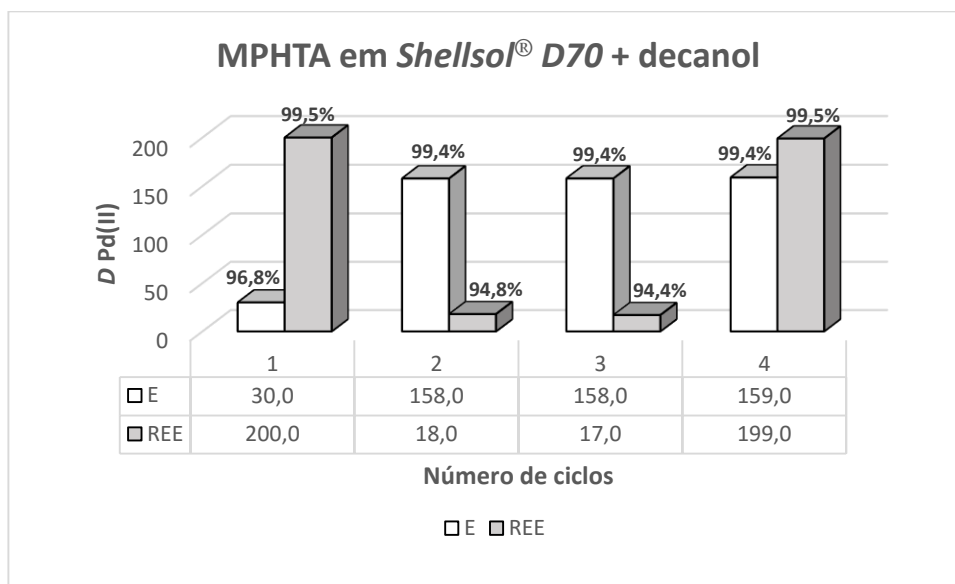


Figura 3.2.3.7-A: Representação gráfica de D Pd(II) vs o número de ciclos realizados (MPHTA 0,03M em *Shellsol*® D70 com 10% decanol, 100mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min) (Desvio padrão é de $\pm 5\%$).

Quanto à reextração verifica-se uma diminuição nos valores de D no segundo e terceiro ciclos; contudo, os valores são sempre muito satisfatórios. Comparando os diluentes, nas mesmas condições de extração/reextração, tolueno vs *Shellsol* D70® com 10% decanol (v/v), pode afirmar-se que, de um modo geral, o tolueno é mais eficaz, uma vez que os valores de D são ligeiramente superiores.

Para o estudo da reutilização da fase orgânica MCHTA 0,03M usou-se o queroseno com 10% de decanol. Os resultados de D de Pd(II) em função de quatro ciclos de extração/reextração, assim como as respetivas %E e %REE, estão representados graficamente na **figura 3.2.3.7-B**.

Os resultados de reutilização para a MCHTA, apresentados na **figura 3.2.3.7-B**, mostram a eficiência de extração de Pd(II) em todos os ciclos, embora se verifique uma diminuição dos valores de D de extração a partir do segundo ciclo. No entanto, os valores são elevados e constantes.

Comparando os dois diluentes testados nos estudos de reutilização da MCHTA nas mesmas condições de extração/reextração, tolueno vs queroseno com 10% decanol (v/v), pode verificar-se que os valores de D de extração de Pd(II) são superiores quando se utiliza o queroseno com 10% decanol.

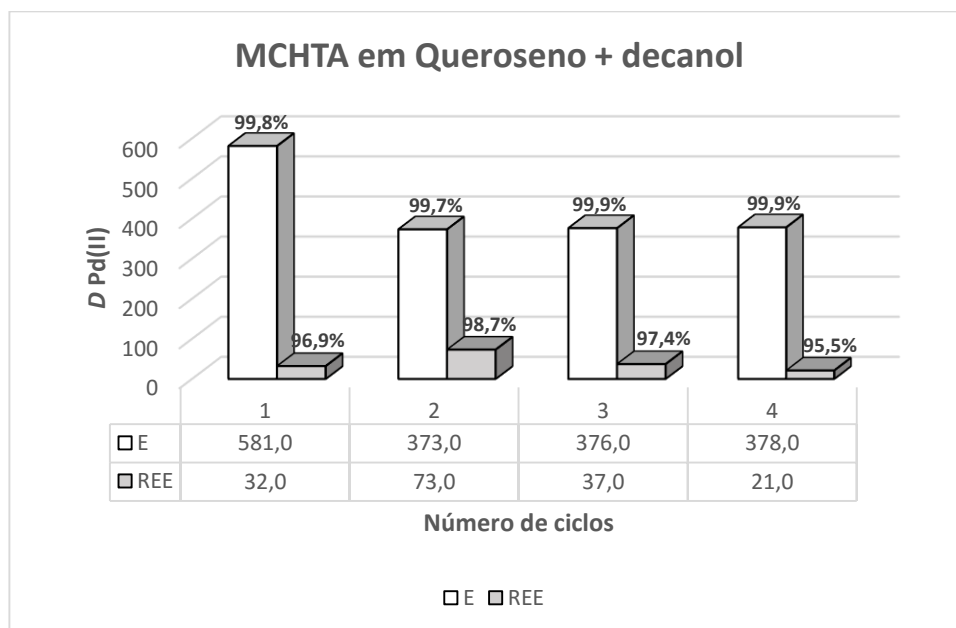


Figura 3.2.3.7-B: Representação gráfica de $D_{Pd(II)}$ vs número de ciclos realizados (MCHTA 0,03M em queroseno com 10% decanol (v/v), 100mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min) (Desvio padrão é de $\pm 5\%$).

Quanto à reextração, verificou-se claramente que o tolueno mostrou favorecer a recuperação de Pd(II) para uma nova fase aquosa de reextração, com valores de D sempre superiores. No entanto, realça-se a grande estabilidade apresentada pela MCHTA em queroseno com 10% decanol: ao fim de quatro ciclos de extração/reextração, os valores de D são bastante elevados e satisfatórios.

3.2.4 Derivado de N,N,N',N' -tetraalquiltiodiglicolamida

É de salientar que se decidiu apenas estudar a N,N' -díciclohexil- N,N' -dimetiltiodiglicolamida (DMDCHTDGA) perante a extração/reextração de Pd(II) de soluções aquosas cloretadas acídicas, assim como a recuperação do referido metal das lixívias obtidas por tratamento hidrometalúrgico do catalisador industrial esgotado. De facto, fazendo analogia com o trabalho realizado com os derivados de tioamida, faria sentido realizar investigação com a N,N' -difetil- N,N' -dimetiltiodiglicolamida (DMDPHTDGA) para a extração de Pd(II), mas este composto já foi estudado anteriormente por outro grupo de investigação[28].

Com efeito, os compostos derivados de N,N,N',N' -tetraalquiltiodiglicolamida são atualmente extensivamente investigados para a recuperação de Pd(II) e Pt(IV) de soluções cloretadas acídicas

preparadas em laboratório[28,29,92,107,116], assim como na recuperação de Pd(II) de resíduos industriais[82,84,117,118]. O derivado tiodiglicolamida apresentado neste trabalho, a DMDCHTDGA, foi sintetizado pela primeira vez pelo grupo de investigação[29], e apenas se conhecia o seu comportamento extrativo perante Pd(II) e Pt(IV) quando dissolvido em 1,2-DCE. Deste modo, tentou-se neste projeto avaliar de um modo exaustivo e sistemático a capacidade extrativa da DMDCHTDGA para o Pd(II), usando um diluente menos nocivo para o ambiente e saúde humana, o tolueno.

A investigação subsequente de avaliação da capacidade extrativa da DMDCHTDGA envolveu procedimentos experimentais praticamente idênticos aos descritos para os derivados tioamida, MPHTA e MCHTA. Consequentemente, pretendeu-se tirar ilações para comparar a eficiência e seletividade relativa destes três extratantes na recuperação de Pd(II) de soluções cloretadas acídicas.

- **Extração de Paládio(II)**

3.2.4.1 Estudos preliminares

Iniciou-se a investigação pela avaliação do comportamento extrativo da DMDCHTDGA 0,02M em tolueno perante a extração de 100mg/L de Pd(II) de diferentes concentrações de HCl, 0,5M a 7,5M, **figura 3.2.4.1-A**.

Os resultados apresentados na **Figura 3.2.4.1-A**, $\log D$ vs [HCl] e as respetivas %E de Pd(II) pela DMDCHTDGA, evidenciam claramente a sua elevada capacidade extrativa na recuperação de Pd(II) na gama de concentrações de HCl estudadas.

Verifica-se uma capacidade extrativa da DMDCHTDGA para o Pd(II) mais ou menos constante e elevada até 5,5M HCl, seguida de um decréscimo para concentrações de HCl mais altas. Comparando o efeito do diluente observa-se que no artigo publicado sobre a extração de Pd(II) pela DMDCHTDGA em 1,2-DCE[29], a %E é sempre elevada e constante para a gama de concentrações de HCl entre 1,0 e 8,0M.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

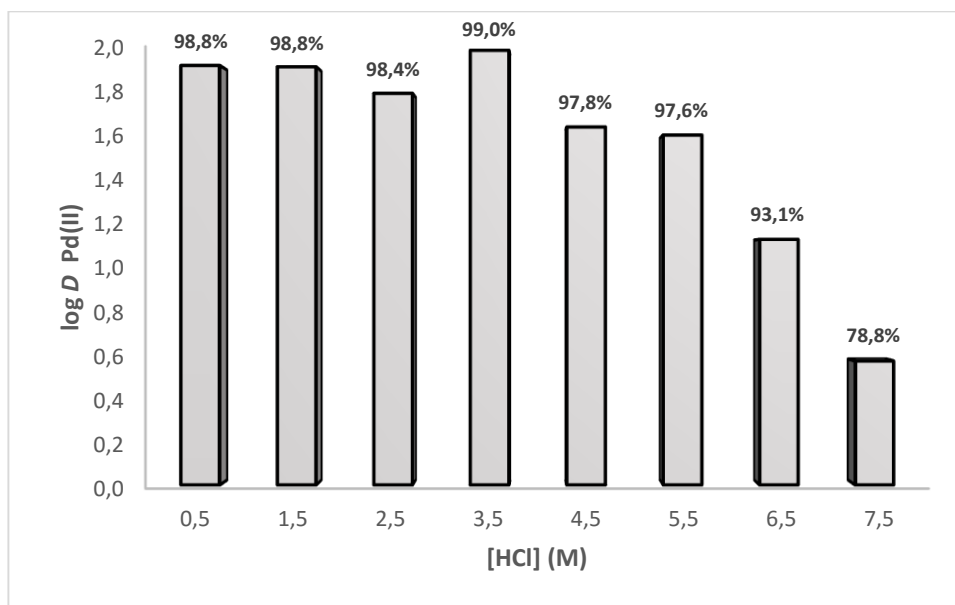


Figura 3.2.4.1-A: Representação gráfica de $\log D \text{ Pd(II)}$ vs variação da concentração de HCl (100mg/L de Pd(II) em HCl 0,5M a 7,5M, DMDCHTDGA 0,02M em tolueno, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min). (Desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).

No âmbito da realização de um Projeto Tecnológico[107,119], um estudante da Licenciatura em Química Tecnológica desenvolveu trabalho experimental no grupo de investigação durante um semestre. Efetuou-se a síntese de um derivado de tiodiglicolamida, a *N,N'*-dibutil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolamida (DMDBTDGA) e investigou-se a sua potencialidade para a recuperação de Pd(II), Rh(III) e Pt(IV) de soluções cloretadas acídicas. Comparando a capacidade extrativa de Pd(II) pelas DMDCHTDGA e DMDBTDGA, pode-se verificar que esta última é menos eficiente, apresentando %E menores, que vão diminuindo com o aumento da concentração de HCl na gama estudada (1,5M a 7,5M), sendo que para 7,5M HCl praticamente não há extração[107,119].

Outro estudo apresenta um derivado de tiodiglicolamida, a *N,N'*-difetil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolamida (DMDPHTDGA) em clorofórmio, em que a %E de Pd(II) é praticamente 100% para concentrações de HCl entre 1,0 e 8,0M.

Tendo em conta a importância do uso de diluentes menos nocivos para o ambiente e saúde humana, os resultados apresentados para a DMDCHTDGA em tolueno são bastante promissores.

Para o processo de reextração de Pd(II) da DMDCHTDGA testaram-se diferentes soluções aquosas, **tabela 3.2.4.1-A**.

Tabela 3.2.4.1-A: Diferentes agentes de reextração testados para recuperar Pd(II) da DMDCHTDGA após extração. (A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 30min). (Desvio padrão associado às %REE é de $\pm 5\%$).

DMDCHTDGA carregada	Agentes de REE	%REE
109,5mg/L Pd(II) em 0,5M HCl	NH ₃ aquoso 13,0M	38,1
112,3mg/L Pd(II) em 1,5M HCl	NH ₃ 1,0M	50,9
107,1mg/L Pd(II) em 2,5M HCl	NH ₃ 2,0M	56,9
113,3mg/L Pd(II) em 3,5M HCl	NH ₃ 1,0M	62,0
110,3mg/L Pd(II) em 4,5M HCl	Tioureia 0,1M em 1,0M HCl	99,5
112,6mg/L Pd(II) em 5,5M HCl	NH ₃ 2,0M	60,7
110,2mg/L Pd(II) em 6,5M HCl	NH ₃ 13,0M	73,2
89,3mg/L Pd(II) em 7,5M HCl	Tioureia 0,1M em 1,0M HCl	99,5

Com base nos resultados apresentados na **tabela 3.2.4.1-A** observa-se claramente que a tioureia 0,1M em 1,0M HCl é mais eficiente para recuperar Pd(II) da DMDCHTDGA do que quaisquer dos outros agentes de reextração testados. Verifica-se também que NH₃ 13,0M apresenta uma boa capacidade reextrativa de Pd(II), principalmente para a fase orgânica carregada a partir de solução de HCl mais concentrada.

Tendo em conta o estudo preliminar de extração apresentado, resolveu-se então realizar investigação exaustiva por forma a avaliar os diversos fatores que poderão influenciar a elevada capacidade extrativa de Pd(II) evidenciada pela DMDCHTDGA em tolueno.

3.2.4.2 Determinação do tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio

Uma vez que o estudo preliminar de extração foi realizado para um tempo de contacto de 30min, resolveu-se efetuar estudos de extração de Pd(II) para diferentes tempos de contacto, por forma a determinar qual o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio.

De modo a analisar comparativamente o comportamento extrativo da DMDCHTDGA e dos dois derivados tioamida, as condições experimentais utilizadas foram idênticas (**ver subsecção 2.4.4.1**).

Na **figura 3.2.4.2-A** encontram-se representadas graficamente as %E de Pd(II) pela DMDCHTDGA em função do tempo de contacto entre as fases.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

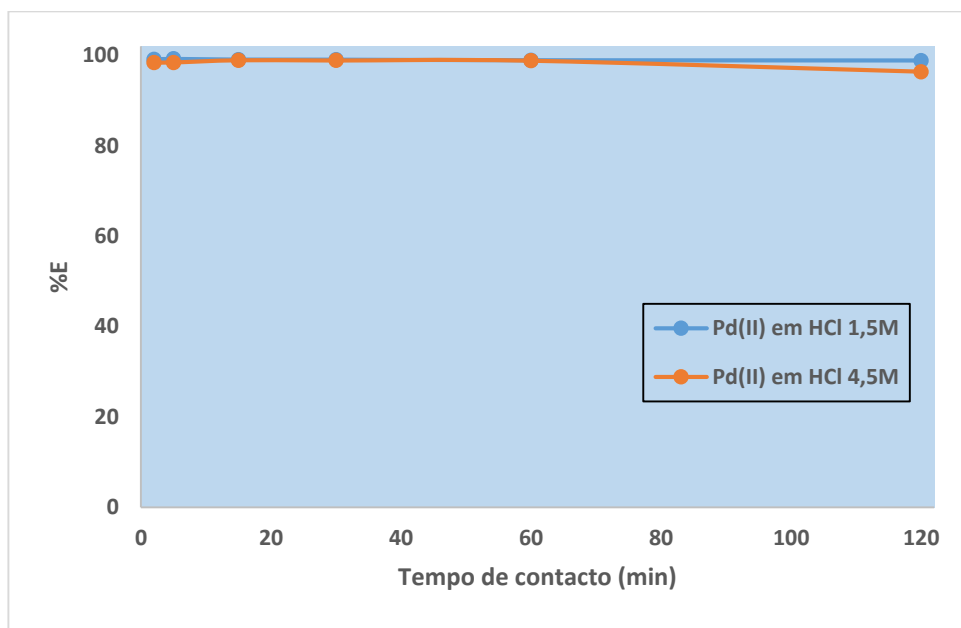


Figura 3.2.4.2-A: Representação gráfica da %E de Pd(II) vs tempo de contacto para a DMDCHTDGA 0,02M em tolueno (100mg/L Pd(II) em 1,5M e 4,5M HCl, A/O=1, 900-1100rpm, temperatura ambiente). (Desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).

Com base nos resultados apresentados na **figura 3.2.4.2-A** verifica-se novamente a elevada afinidade que a DMDCHTDGA possui para o Pd(II). A cinética de extração é bastante rápida: os sistemas atingem o equilíbrio ao fim de 2min, apresentando máximos de %E de 99,1% e 98,2% para HCl 1,5M e 4,5M, respetivamente. Observa-se que a extração de Pd(II) é praticamente constante para HCl 1,5M, enquanto que para HCl 4,5M parece ter um ligeiro decréscimo ao fim de 120min de contacto. O tempo de equilíbrio de extração de Pd(II) pela DMDCHTDGA é de cerca de 15min[107].

A DMDCHTDGA em tolueno apresenta uma cinética de extração de Pd(II) bastante mais favorável do que os derivados de tioamida.

Uma vez que se determinou que o tempo de contacto necessário para o sistema atingir o equilíbrio é de 2min, e de modo a garantir que o máximo de extração é garantido, resolveu-se efetuar os estudos subsequentes de extração para um tempo de contacto de 15min.

3.2.4.3 Reações de extração

Este estudo teve como objetivo avaliar os diferentes parâmetros que podem afetar a capacidade extrativa da DMDCHTDGA para extrair Pd(II) de soluções cloretadas acídicas (ver subsecção 2.4.4.2) com base em pressupostos semelhantes aos citados na subsecção 3.2.3.3.

3.2.4.3.1 Efeito da concentração do extratante na fase orgânica

Por forma a determinar a estequiometria DMDCHTDGA: Pd(II) no processo extrativo, os resultados obtidos foram tratados por dois métodos diferentes.

De acordo com o método convencional, estão representados graficamente o log de D de Pd(II) em função do log da concentração inicial da DMDCHTDGA para HCl 4,5M, **figura 3.2.4.3.1-A**. As concentrações da DMDCHTDGA em tolueno variaram entre $1,0 \times 10^{-3}$ M e $2,0 \times 10^{-2}$ M.

Os resultados apresentados na **figura 3.2.4.3.1-A** mostram que os valores de D vão aumentando com o aumento da concentração da DMDCHTDGA, o que seria de esperar. Conforme referido na subsecção 3.2.3.3.1 o método convencional é utilizado para condições experimentais em que se têm concentrações de extratante suficientemente em excesso em relação à do Pd(II), o que não se verifica para este estudo, pois há um erro elevado pelo facto de se assumir que as concentrações iniciais de extratante e as de equilíbrio serão equivalentes.

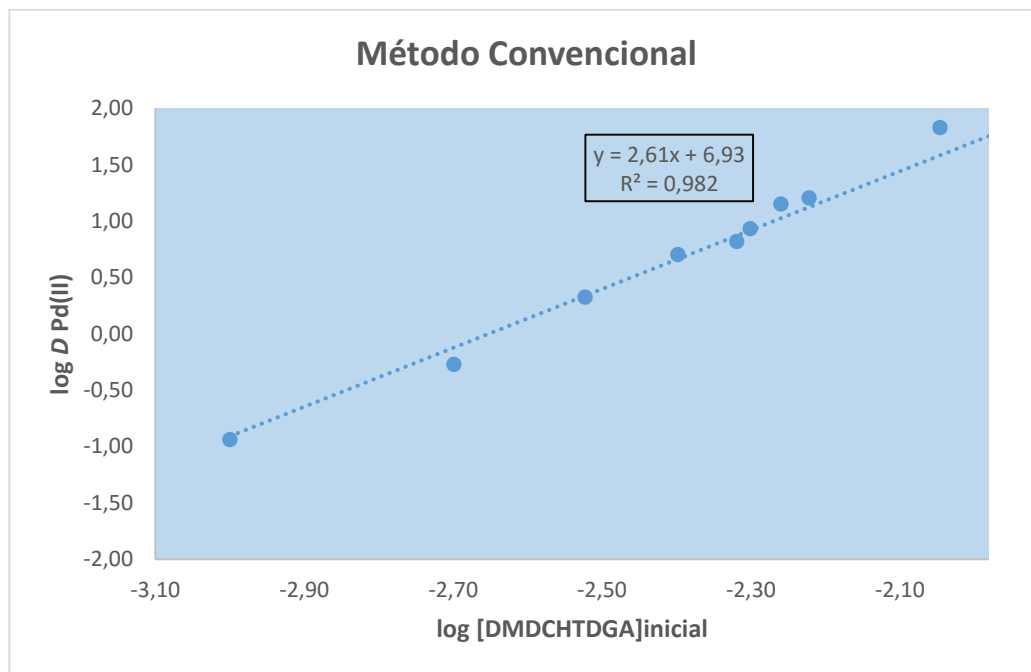


Figura 3.2.4.3.1-A: Representação gráfica do log D Pd(II) vs log [DMDCHTDGA] inicial (100mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 15min) (Desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).

Deste modo, tentou-se aplicar o método iterativo previamente utilizado pelo grupo de investigação[94], relacionando graficamente o $\log D$ de Pd(II) em função do \log da concentração da DMDCHTDGA no equilíbrio, **figura 3.2.4.3.1-B**.

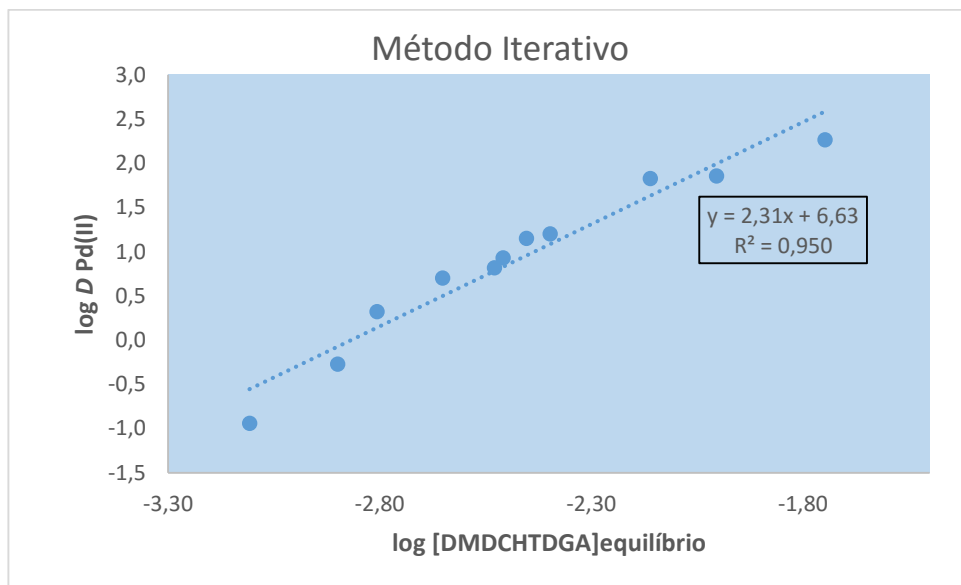


Figura 3.2.4.3.1-B: Representação gráfica do $\log D$ Pd(II) vs $\log [DMDCHTDGA]_{\text{equilíbrio}}$ (100mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 15min). (Desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).

Com base nos resultados apresentados na **figura 3.2.4.3.1-B** o valor do declive aponta para que a espécie de Pd(II) extraída exiba uma estequiometria 2:1 DMDCHTDGA: Pd(II), para HCl 4,5M.

Alguns artigos consultados na literatura[26,116] usando outros derivados de tiodiglicolamida revelam estequiometrias das espécies extratante: Pd(II) de 2:1. Os resultados obtidos[107,119] para a DMDBDTGA apontam para uma estequiometria DMDBDTGA: Pd(II) de 1:1.

3.2.4.3.2 Efeito da concentração de ácido na fase aquosa

Para avaliar a influência da acidez na fase aquosa sobre a eficiência extrativa de Pd(II) pela DMDCHTDGA, os ensaios envolveram a preparação de soluções com 100mg/L de Pd(II) com uma concentração total em Cl^- de 4,5M, e variaram-se as concentrações em H^+ entre 1,0 e 4,5M.

Os resultados obtidos encontram-se representados graficamente através do $\log D$ de Pd(II) em função do $\log [H^+]$, **figura 3.2.4.3.2-A**.

Os resultados apresentados na **figura 3.2.4.3.2-A** evidenciam um comportamento da DMDCHTDGA semelhante ao observado para os derivados tioamida, ou seja, o aumento da concentração em H^+ favorece ligeiramente o aumento do coeficiente de distribuição de Pd(II), mas este aumento não é muito expressivo.

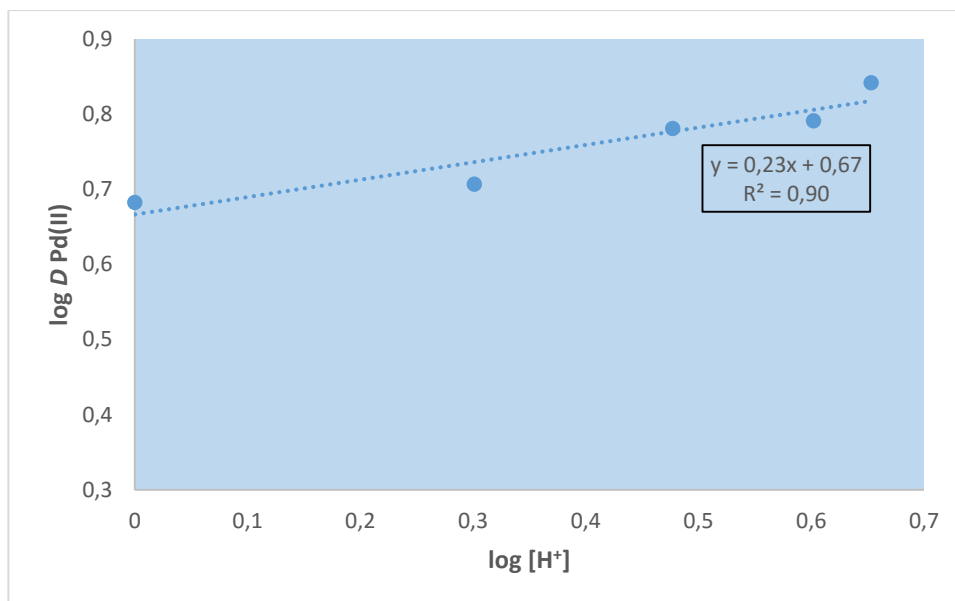


Figura 3.2.4.3.2-A: Representação gráfica do $\log D \text{ Pd(II)}$ vs $\log [H^+]$ para a DMDCHTDGA 0,004M em tolueno, para uma concentração total em Cl^- de 4,5M (100mg/L de Pd(II), A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 15min). (Desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).

De certa forma, pode-se afirmar que o aumento da concentração de H^+ na fase aquosa favorece a eficiência extrativa de Pd(II) pela DMDCHTDGA, embora aparentemente com uma variação pouco significativa. O valor do declive de 0,23 não permite concluir categoricamente que a molécula sofra protonação no processo extrativo.

3.2.4.3.3 Efeito da concentração em íons cloreto na fase aquosa

Para avaliar o efeito da variação de Cl^- no D de Pd(II) pela DMDCHTDGA, representou-se graficamente o $\log D$ de Pd(II) em função da variação da concentração em Cl^- (2,0M a 4,5M), mantendo-se constante a concentração em H^+ a 1,5M, **figura 3.2.4.3.3-A**.

Com base na **figura 3.2.4.3.3-A** verifica-se que o comportamento da DMDCHTDGA é semelhante ao observado para os derivados tioamida: o aumento da concentração em Cl^- provoca uma diminuição do coeficiente de distribuição de Pd(II). O declive da reta apresenta um valor negativo de -1,39, com um bom coeficiente de correlação, valor este que dá uma indicação de que

poderão ser afastados um ou dois Cl^- da esfera de coordenação do Pd(II) no processo de extração pela DMDCHTDGA.

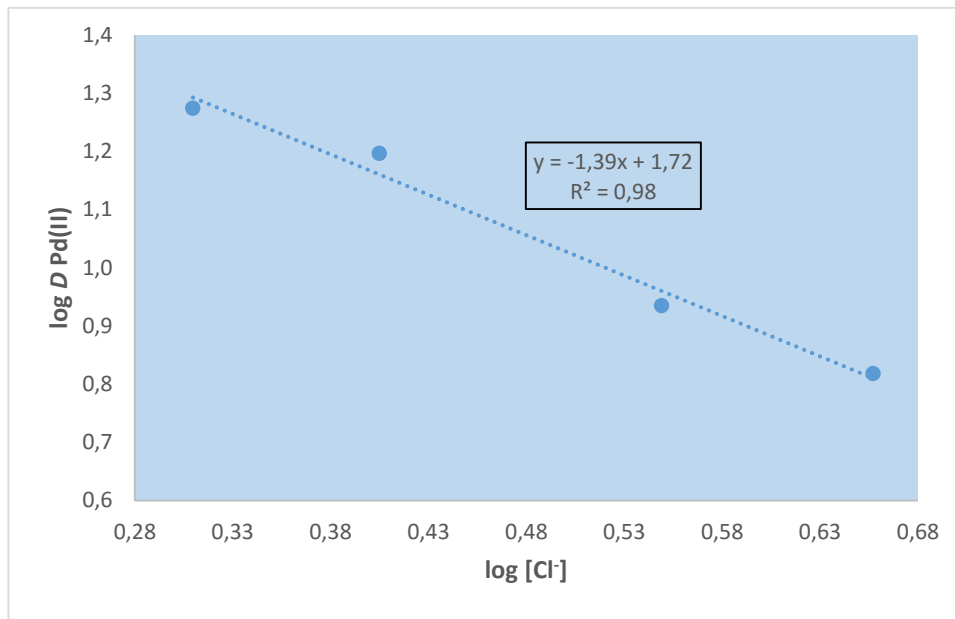


Figura 3.2.4.3.3-A: Representação gráfica do $\log D \text{Pd(II)}$ vs $\log [\text{Cl}^-]$ para a DMDCHTDGA 0,004M em tolueno (100mg/L de Pd(II), A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 15min). (Desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).

A conjugação dos estudos descritos anteriormente sugere: primeiro, a cinética de extração de equilíbrio revelou-se bastante rápida, de apenas 2min, tempo que é muito observado em compostos que extraem Pd(II) por um mecanismo de par iónico (**Eq. 1.2.3-A, secção 1.2.3**) com a protonação do extratante, ou seja, situações em que a variação da concentração em H^+ influencia de modo significativo o coeficiente de distribuição de Pd(II) ; segundo, verificou-se que a variação da concentração em H^+ influencia o D de Pd(II) mas de forma pouco expressiva; terceiro, verificou-se que são afastados um ou dois Cl^- no processo de extração do Pd(II) , facto este que pode sugerir que o mecanismo de extração de Pd(II) ocorre por coordenação metálica (**Eq. 1.2.3-B, secção 1.2.3**). Estes resultados parecem, à partida, algo contraditórios.

Mais um dado adicional: artigos publicados sobre a extração de Pd(II) por derivados de sulfóxidos dialquílicos[17], assim como por derivados de amina[120] apontam a formação de um complexo obtido por par iónico e coordenação metálica para concentrações em HCl entre 4,0 e 6,0M, do tipo $\{[\text{LH}]^+ [\text{PdCl}_3\text{L}]^-\}$, com a saída de um ião cloreto da esfera de coordenação do metal,

e L = extratante. Com base nesta hipótese pode ser formulada uma terceira equação de extração, **Eq. 3.2.4.3.3-A**.



Contudo, para a ocorrência desta reação, seria expectável uma maior influência da concentração em H^+ no processo extrativo do que a verificada para a DMDCHTDGA.

Neste sentido, os estudos espectroscópicos subsequentes sobre a análise das fases orgânicas após extração, assim como os resultados da isotérmica de equilíbrio de extração e de determinação de densidades e volumes molares do extratante, poderão contribuir para a clarificação da reação de extração de Pd(II) pela DMDCHTDGA.

3.2.4.3.4 Estudos espectroscópicos

Esta investigação foi realizada com base em pressupostos semelhantes aos adotados para os compostos derivados da tioamida, evidenciados na **subsecção 3.2.3.3.4**.

O espectro de ^1H RMN (em clorofórmio deuterado) da DMDCHTDGA livre (**i**) foi comparado com os respetivos espectros após contacto da DMDCHTDGA com uma solução aquosa de HCl 4,5M (**ii**), **figura 3.2.4.3.4-A**. Também se realizou o espectro de ^1H RMN da DMDCHTDGA após contacto com HCl 8,0M (**iii**), de modo a perceber-se até que ponto a concentração em HCl poderá afetar a estabilidade da DMDCHTDGA, uma vez que a partir de 7,5M HCl se verificou uma diminuição acentuada na %E de Pd(II). Além disso, a maior acidez do meio aquoso pode facilitar a ocorrência de protonação de extratante, o que seria mais visível no espectro respetivo. É de salientar que a caracterização por espectroscopia de ^1H e ^{13}C RMN da DMDCHTDGA livre já se encontra publicada pelo grupo de investigação[29].

De um modo geral, comparando os espectros apresentados na **figura 3.2.4.3.4-A** não se verificam alterações apreciáveis nos desvios químicos dos sinais dos prótons da DMDCHTDGA inicial (**i**) e após o contacto com HCl 4,5M (**ii**) e 8,0M (**iii**). No entanto, verifica-se o aparecimento de dois novos sinais pouco intensos no espectro (**ii**), a $\delta=0,86\text{ppm}$ e $1,26\text{ppm}$, enquanto que no espectro (**iii**) estes sinais aparecem a $\delta=0,88-0,91\text{ppm}$ e $1,27\text{ppm}$ muito mais pronunciados. Também no espectro (**iii**) os restantes sinais apresentam maior intensidade. Verifica-se que a integração dos sinais no espectro (**iii**) sofre um aumento; tal ocorrência poderá estar diretamente ligada à diminuição da eficiência de extração de Pd(II) pela DMDCHTDGA para concentrações de HCl

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

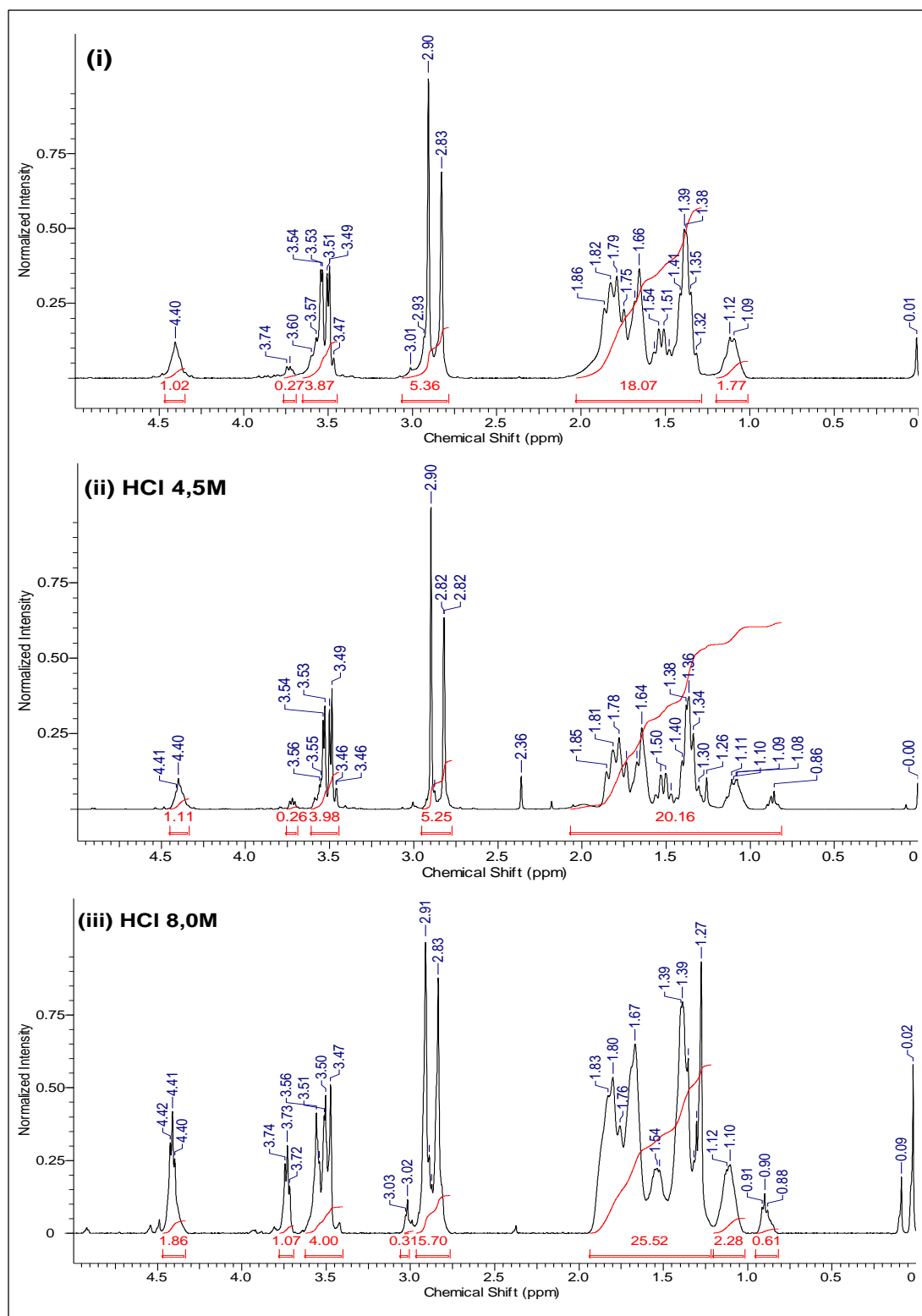


Figura 3.2.4.3.4-A: Espectros de ^1H RMN da DMDCHTDGA inicial (i) e após contacto com HCl 4,5M (ii) e 8,0M (iii). (DMDCHTDGA 0,004M em tolueno, HCl 4,5M e 8,0M, temperatura ambiente, A/O=1, 900-1100rpm, 15min).

superior a 7,5M, o que poderá ser devido a uma elevada extração de HCl pelo extratante, diminuindo a afinidade para o metal. O sinal que aparece no espectro (ii) a $\delta=2,36\text{ppm}$ corresponde aos prótons do grupo metilo do tolueno (Ar-CH_3)[121].

O pico novo que suscitou alguma atenção é o que aparece a $\delta=1,26\text{ppm}$ no espectro (ii) e de um modo muito mais intenso a $\delta=1,27\text{ppm}$ no espectro (iii). Na literatura o sinal do H quando ligado ao átomo de enxofre (S-H) aparece na zona de $\delta=1,2\text{-}1,6\text{ppm}$ [122].

Relativamente ao espectro de ^{13}C RMN da DMDCHTDGA após contacto com HCl 4,5M não se verificou nenhuma alteração, e para o contacto com HCl 8,0M o espectro não foi realizado.

Os espectros de ^1H (iv) e ^{13}C RMN (v) da DMDCHTDGA carregada com Pd(II) resultante do estudo da isotérmica de equilíbrio de extração, a partir de HCl 4,5M (**ver subsecção 3.2.4.4**), estão apresentados na **figura 3.2.4.3.4-B**. Por forma a comparar as alterações que poderão ocorrer nos espectros quando a molécula se encontra carregada com maiores concentrações de Pd(II) é também incluído na **figura 3.2.4.3.4-B** o espectro de ^{13}C RMN (vi) da molécula livre após síntese.

Verifica-se no espectro de ^1H RMN da DMDCHTDGA (iv) carregada com Pd(II), o surgimento de um sinal a $\delta=1,25\text{ppm}$, que neste caso aparece com uma intensidade relativa maior do que no espectro de ^1H RMN da DMDCHTDGA após contacto com HCl 4,5M, **figura 3.2.4.3.4-A (ii)**. O sinal correspondente aos prótons dos carbonos metilénicos ($-\text{CH}_2\text{-S-}$) adjacentes ao átomo de enxofre aparece a $\delta=3,45\text{-}3,54\text{ppm}$ com algumas alterações, com perda de intensidade e integração comparativamente ao sinal da molécula livre; esta ocorrência poderá ser devida à possibilidade do Pd(II) estar ligado diretamente ao átomo de enxofre.

Comparando os espectros de ^{13}C RMN da DMDCHTDGA (v) carregada com Pd(II) com o da molécula livre (vi), verifica-se que os sinais dos carbonos dos grupos carbonilo sofrem um desvio para campo alto, de $\delta=168,21\text{-}168,44\text{ppm}$ na molécula livre, para $\delta=165,69\text{ppm}$ na molécula carregada com Pd(II). Este desvio também foi observado no espectro ^{13}C RMN da MPHTA após carregamento com Pd(II). Verifica-se que no espectro ^{13}C RMN da DMDCHTDGA ligada ao Pd(II) não há duplicação de sinais, contrariamente ao que aconteceu com o da MPHTA carregada com Pd(II).

As espectroscopias de FTIR, FAR-IR e Raman são técnicas que poderão dar uma boa contribuição na identificação e/ou caracterização de espécies metálicas extraídas por moléculas orgânicas, e atualmente na literatura encontram-se alguns estudos com este propósito[20,123–125].

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

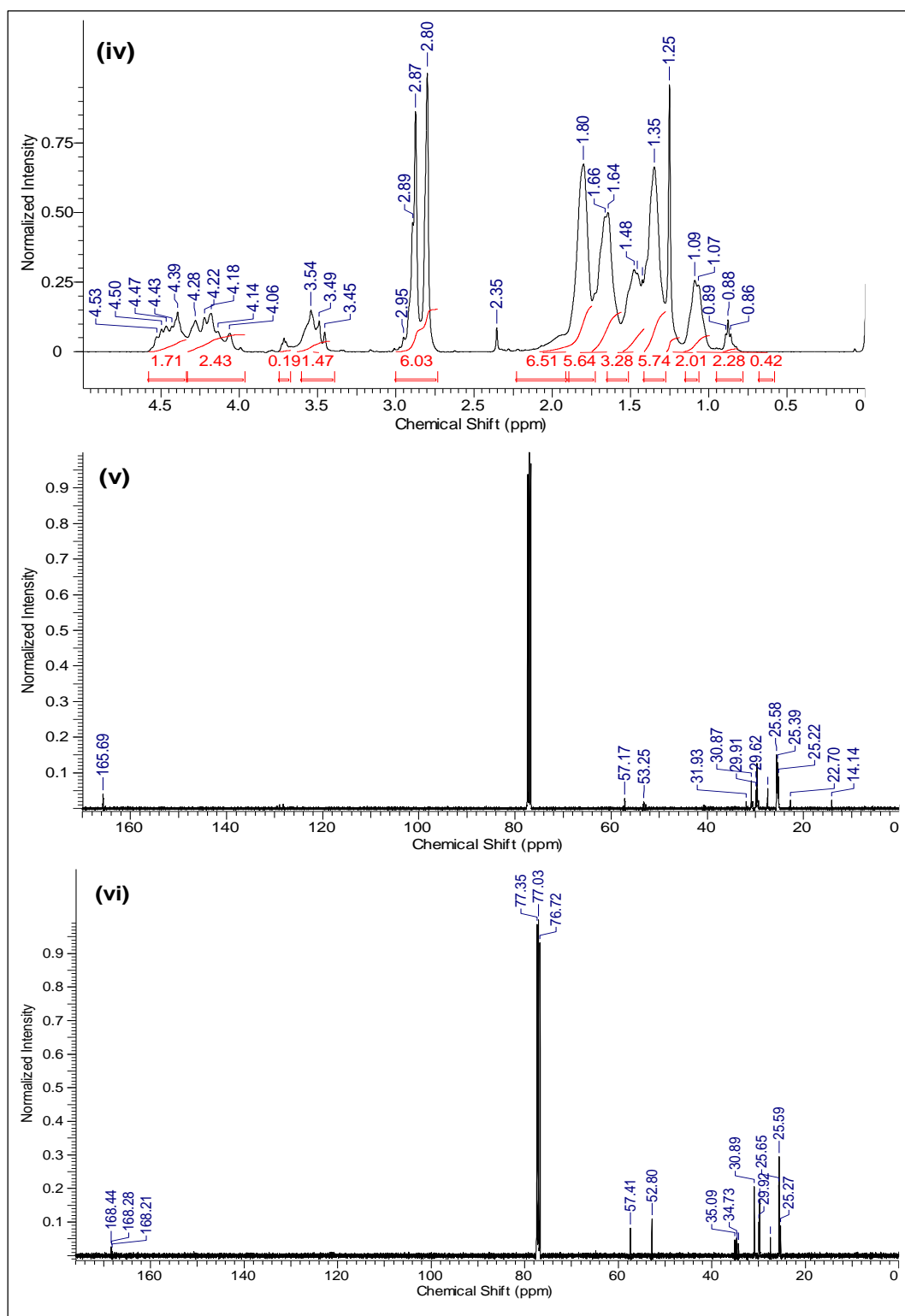


Figura 3.2.4.3.4-B: Espetros de ^1H (iv) e ^{13}C (v) RMN da DMDCHTDGA carregada com Pd(II); Espetro ^{13}C (vi) RMN da DMDCHTDGA livre após síntese.

Comparando os espectros de FTIR da DMDCHTDGA inicial (ver **Figura A32, anexo A**) com o do extratante quando carregado com Pd(II) após isotérmica (ver **Figura A33, anexo A**) verifica-se uma banda de elongação longa e aguçada que corresponde ao grupo carbonilo a 1636cm^{-1} e 1633cm^{-1} , respetivamente, donde se pode inferir que a região do grupo carbonilo praticamente não sofreu alterações devido à presença do Pd(II). Um artigo consultado na literatura[125] revela que quando a *N*-benzoil-*N*',*N*'-dietiltiourea se liga ao Pd(II) pelo oxigénio do grupo carbonilo, verifica-se o desaparecimento da banda de elongação do grupo carbonilo no espectro de FTIR do complexo. A banda de elongação correspondente aos grupos tioéter ($-\text{CH}_2\text{-S}-$), que aparece a 690cm^{-1} no espectro da DMDCHTDGA livre, desaparece no espectro da molécula ligada ao Pd(II), surgindo outra de menor intensidade a 679cm^{-1} , o que leva a concluir que há uma forte possibilidade do Pd(II) estar ligado ao átomo de enxofre.

Relativamente à técnica de espectroscopia de FAR-IR, nos artigos consultados verifica-se alguma controvérsia na atribuição das bandas às respetivas espécies metálicas quando ligadas aos extratantes. De modo a fazerem-se algumas analogias, procuraram-se compostos com alguma semelhança estrutural com a DMDCHTDGA. Num artigo consultado[124] afirma-se que, relativamente à espécie PdCl_2L_2 , sendo L a molécula do extratante, a banda de vibração (Pd-Cl) de complexos de ditiomalonamida e *N,N'*-difenilditiomalonamida: Pd(II) aparece a 301 e 305cm^{-1} , respetivamente, enquanto a banda de vibração Pd-S aparece a $358\text{-}364\text{cm}^{-1}$ e $334\text{-}336\text{cm}^{-1}$. No entanto, no espectro do complexo $[\text{PdCl}_2(\text{PhSCH}_2\text{SPh})_2]$ a banda a 355cm^{-1} é atribuída à vibração de ligação (Pd-Cl)[126]. Noutro trabalho[127], a banda de elongação (Pd-Cl) do complexo $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ é identificada a 310cm^{-1} , sendo L um derivado de amina com grupos óxido de fosfina. Outro estudo[73] afirma que as bandas de vibração da ligação (Pd-Cl) quando a *N,N*-dimetil-2-bromotiobenzamida, Hbbt, se encontra ligada ao Pd(II) sob a forma de $[\text{PdCl}_2\text{Hbbt}]$, aparecem a 298cm^{-1} e 341cm^{-1} . Efetuou-se o espectro FAR-IR da DMDCHTDGA carregada com Pd(II) resultante do estudo da isotérmica de extração (ver **subsecção 2.4.4.3**), tendo-se observado bandas de vibração a 303cm^{-1} e a 353cm^{-1} , que poderão ser atribuídas às ligações Pd-Cl e Pd-S, respetivamente.

Por outro lado, encontram-se na literatura dados relativos à banda de vibração Pd-Cl quando o Pd(II) se encontra sob a forma de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, de acordo com o mecanismo de extração por par iónico. Verifica-se que quando o Pd(II) é extraído por compostos derivados de imidazolina por par

iônico[20], a banda de vibração da ligação Pd-Cl aparece a 326cm^{-1} , banda esta que não foi observada no espectro de amostra saturada de DMDCHTDGA: Pd(II).

Recorreu-se igualmente à técnica de espectroscopia de Raman. Efetuaram-se espectros de Raman da DMDCHTDGA livre, e quando carregada com Pd(II) resultante do estudo da isotérmica de equilíbrio, figuras 3.2.4.3.4-C a E.

Na figura 3.2.4.3.4-C verifica-se que quando a DMDCHTDGA está saturada com Pd(II) aparece uma banda intensa a 303cm^{-1} , e uma outra menos intensa a 161cm^{-1} . Em[128] verifica-se que a espécie $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ em solução aquosa apresenta bandas a 303cm^{-1} , a 164cm^{-1} e 275cm^{-1} . No entanto, os dados anteriormente apresentados não apontam para a existência da espécie $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ na fase orgânica da DMDCHTDGA carregada com Pd(II). Por outro lado, outros artigos reportam: i) atribuição duma banda a 305cm^{-1} no espectro de Raman do complexo $[\text{Pd}(\text{PhSCH}_2\text{SPh})_2\text{Cl}_2]$ à vibração da ligação Pd-Cl; ii) para compostos derivados de ditiocarbamato[129], quando ligados ao Pd(II), aparece uma banda a 300cm^{-1} correspondente à vibração da ligação (Pd-S), acompanhada de uma banda mais pequena a 160cm^{-1} .

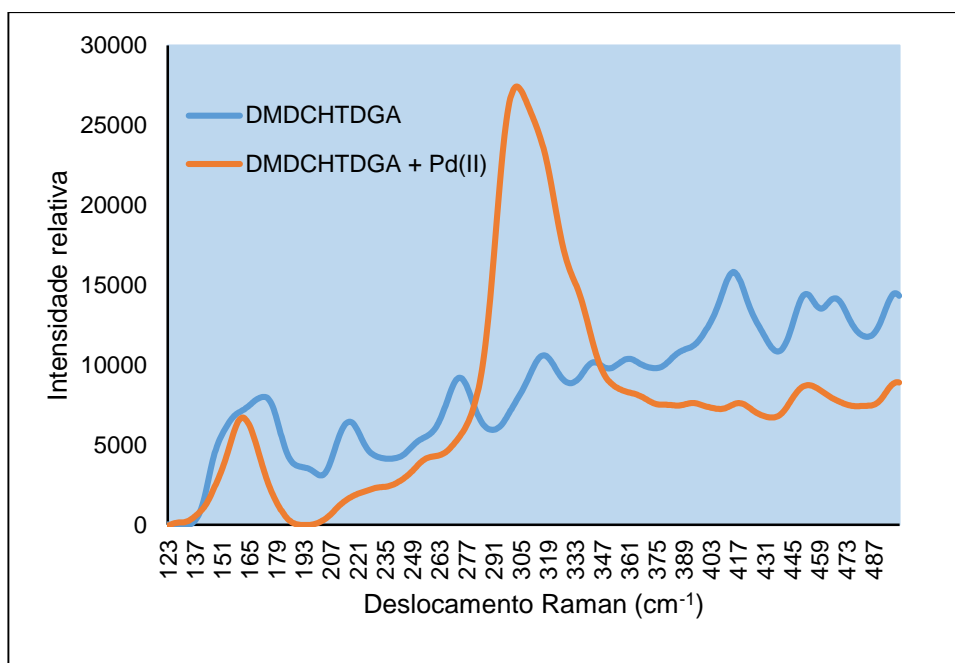


Figura 3.2.4.3.4-C: Espectro de Raman (região longínqua) da DMDCHTDGA livre e após isotérmica com Pd(II) (DMDCHTDGA 0,02M, Pd(II) 0,008M).

Relativamente à região de vibração do grupo carbonilo, apresenta-se na figura 3.2.4.3.4-D a respetiva porção do espectro de Raman da DMDCHTDGA livre e quando carregada com Pd(II).

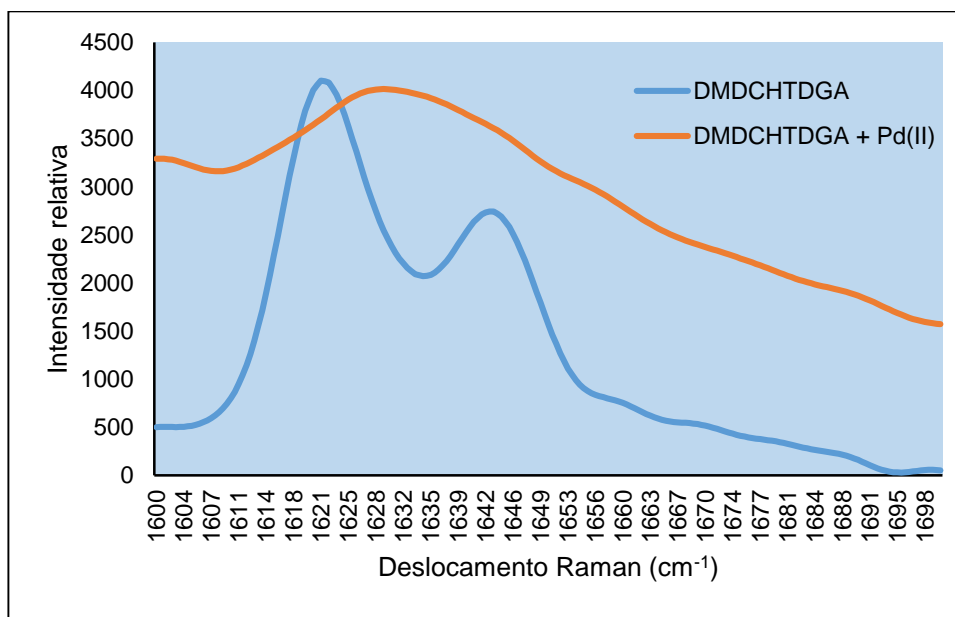


Figura 3.2.4.3.4-D: Espectro de Raman (região do grupo carbonilo) da DMDCHTDGA livre e após isotérmica com Pd(II) (DMDCHTDGA 0,02M, Pd(II) 0,008M).

Com base na **figura 3.2.4.3.4-D** verifica-se que a banda de vibração do grupo carbonilo torna-se mais larga, apresentando intensidade semelhante e sofrendo um ligeiro desvio. No entanto, observando o espectro de Raman na região dos grupos tioéter ($-\text{CH}_2\text{S}-$), **figura 3.2.4.3.4-E** verifica-se que esta ligação é mais afetada quando a DMDCHTDGA se encontra saturada com Pd(II) do que a do grupo carbonilo, ou seja, a banda de elongação da ligação ($-\text{CH}_2\text{S}-$) quase que desaparece. Esta observação permite concluir que há fortes indícios de que o Pd(II) poderá estar ligado à DMDCHTDGA através do átomo de enxofre, sendo que estes dados corroboram os resultados observados na análise do espectro FTIR das mesmas amostras.

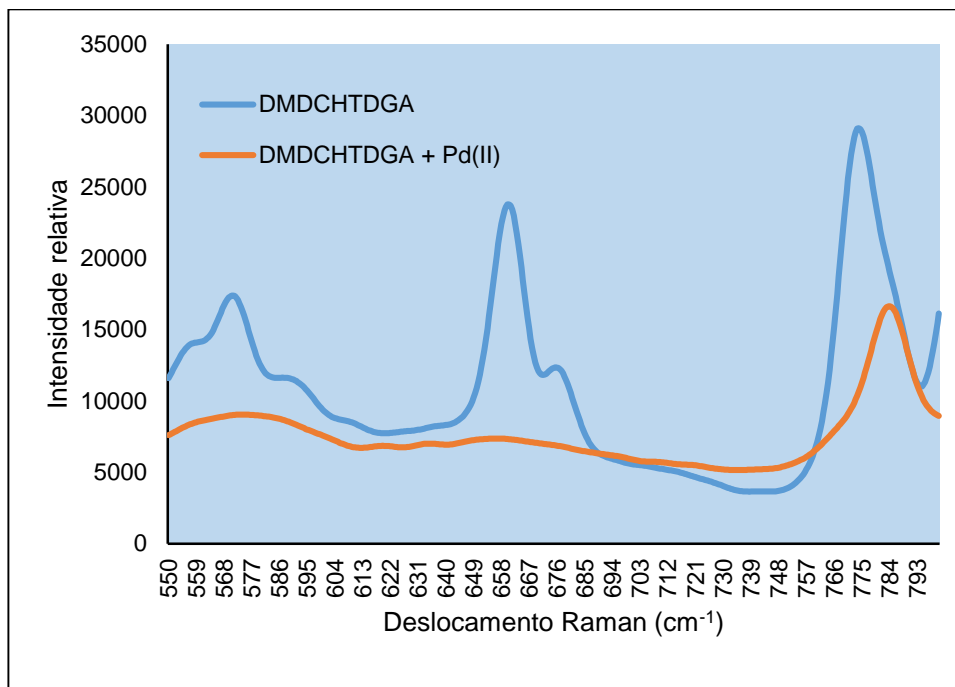


Figura 3.2.4.3.4-E: Espectro de Raman (região dos grupos tioéter) da DMDCHTDGA livre e após isotérmica com Pd(II) (DMDCHTDGA 0,02M, Pd(II) 0,008M).

Com bases nestas informações pode-se concluir que a banda intensa identificada no espectro de Raman da DMDCHTDGA quando saturada com Pd(II) poderá corresponder à banda de vibração da ligação (Pd-Cl) e/ou (Pd-S).

A espectroscopia de UV-Vis foi utilizada com sucesso na análise das fases orgânicas dos compostos derivados de tioamida carregadas com Pd(II) apresentadas na **subsecção 3.2.3.3.4**. Neste sentido utilizou-se a mesma técnica, com base nos mesmos pressupostos anteriormente referidos, para analisar as fases orgânicas da DMDCHTDGA 0,004M em tolueno, antes e após a extração de 100mg/L de Pd(II) em HCl 1,5M e 4,5M, **figura 3.2.4.3.4-F**.

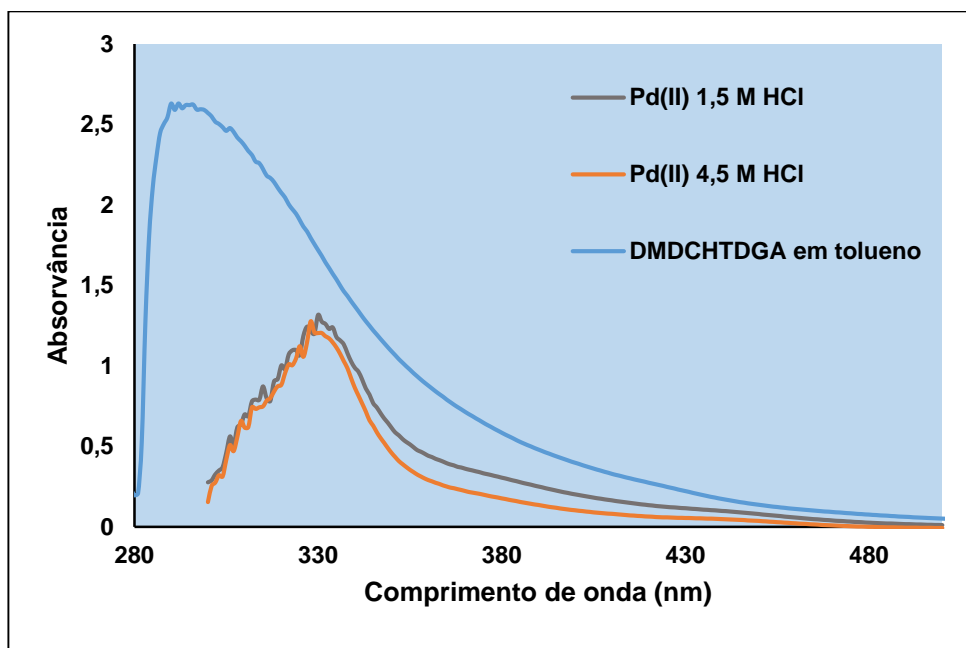


Figura 3.2.4.3.4-F: Espectros de UV-Vis da DMDCHTDGA 0,004M em tolueno na ausência de Pd(II) (branco: tolueno) e DMDCHTDGA carregada com Pd(II) de HCl 1,5M e 4,5M (branco: DMDCHTDGA em tolueno).

Com base na **figura 3.2.4.3.4-F** verifica-se uma banda com λ máximo a variar entre 290 e 296nm, correspondente à DMDCHTDGA em tolueno na ausência de Pd(II) (usando como branco o tolueno). Para as fases orgânicas com Pd(II) após extração de HCl 1,5M e 4,5M (usando a DMDCHTDGA em tolueno como branco) verifica-se uma única banda com λ máximo por volta de 330nm. A espécie $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, que aparece a $\lambda=476\text{nm}$ [21], não é visível nestes espectros, o que permite concluir que o mecanismo de par iônico (**Eq. 1.2.3-A, secção 1.2.3**) poderá ser descartado. Consequentemente, os resultados dos estudos de UV-Vis apontam para a existência de espécies de Pd(II) na fase orgânica sob a forma de PdCl_2L_2 e/ou $\{[\text{LH}]^+[\text{PdCl}_3\text{L}]^-\}$. Adicionalmente as espécies de Pd(II) existentes nas fases orgânicas de DMDCHTDGA parecem ser semelhantes, independentemente da extração ocorrer a partir das soluções 1,5M ou 4,5M HCl.

3.2.4.3.5 Determinação de densidades de soluções e de volumes molares do extratante

Este estudo foi efetuado com base em idênticos pressupostos aos adotados para os derivados de tioamida apresentados na **subsecção 3.2.3.3.5**.

Os resultados experimentais relativos aos estudos realizados para a DMDCHTDGA encontram-se apresentados na **tabela C3 (ver anexo C)**.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Na **figura 3.2.4.3.5-A** encontra-se representada graficamente a variação do volume molar das diferentes soluções binárias preparadas (tolueno-DMDCHTDGA) em função da fração molar do soluto (DMDCHTDGA), x_B .

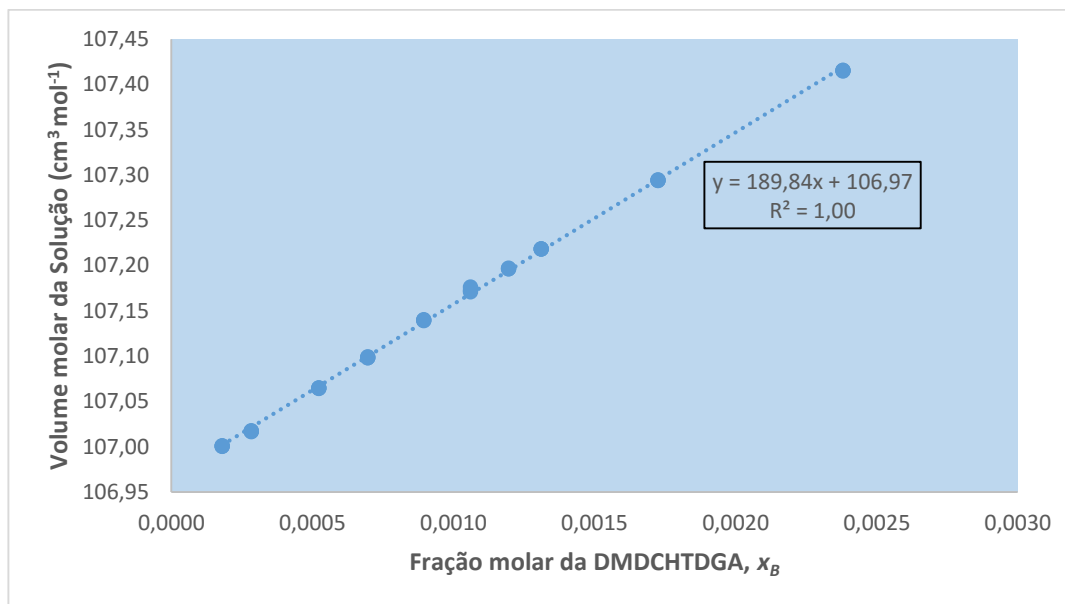


Figura 3.2.4.3.5-A: Representação gráfica do volume molar das soluções em função da fração molar de DMDCHTDGA.

Com base no gráfico da **figura 3.2.4.3.5-A**, obtêm-se os seguintes parâmetros:

- ✓ Volume molar do tolueno, $\bar{V}_{\text{tolueno}} = 106,97 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$;
- ✓ Volume molar do extratante, $\bar{V}_{\text{DMDCHTDGA}} = 106,97 + 189,84 = 296,81 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

Na **tabela 3.2.4.3.5-A** apresenta-se o valor da densidade do tolueno a $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$ obtido experimentalmente, e a sua comparação com os dados da literatura.

Tabela 3.2.4.3.5-A: Densidade determinada para o tolueno puro e sua comparação com os valores da literatura.

$\rho_{\text{tolueno}} (\text{g/cm}^3) (*)$	Valores da literatura (g/cm^3)
$0,86139 \pm 6 \times 10^{-5}$	0,8623[112]; 0,86215[113]; 0,86213 e 0,86216[114]

(*) - valor determinado experimentalmente.

O valor experimental obtido para a densidade do tolueno e o encontrado na literatura reflete a fiabilidade dos resultados, pois apresentam uma boa concordância.

O volume molar da DMDCHTDGA a diluição infinita, $\bar{V}_{DMDCHTDGA}^{\infty}$, e o respetivo volume molar de excesso a diluição infinita, $\bar{V}_{DMDCHTDGA}^{E\infty}$ foram obtidos com base na relação gráfica apresentada na **figura 3.2.4.3.5-B**.

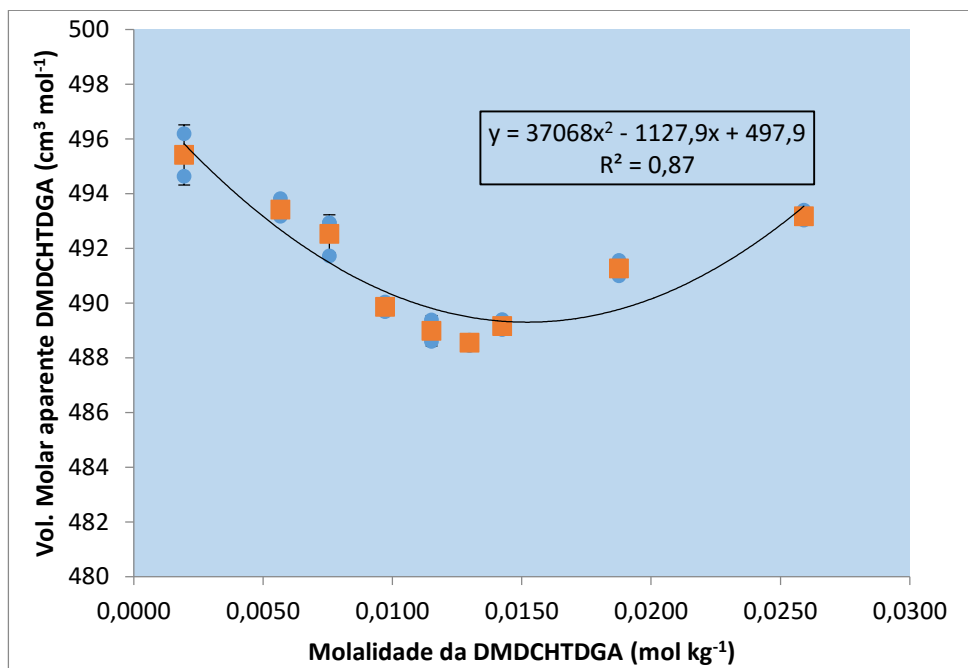


Figura 3.2.4.3.5-B: Representação gráfica do volume molar aparente em função da molalidade para a DMDCHTDGA.

O tratamento dos resultados evidenciados anteriormente encontram-se apresentados resumidamente na **tabela 3.2.4.3.5-B**.

O volume molar parcial de excesso a diluição infinita da DMDCHTDGA, $\bar{V}_{DMDCHTDGA}^{E\infty}$, revelou um valor elevado e positivo, o que permite inferir que a interação soluto-diluyente é forte e repulsiva na gama de concentrações estudadas, resultado semelhante ao encontrado para a MCHTA.

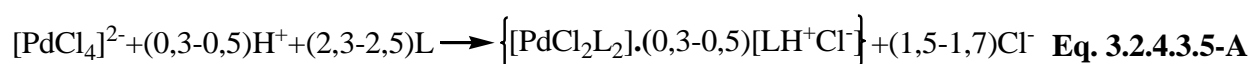
Tabela 3.2.4.3.5-B: Valores obtidos com base no tratamento dos dados das figuras 3.2.4.3-A e B.

$\bar{V}_{DMDCHTDGA}$ (cm³/mol)	$\bar{V}_{DMDCHTDGA}^{\infty}$ (cm³/mol)	$\bar{V}_{DMDCHTDGA}^{E\infty}$ (cm³/mol)	S_v	S_{vv}
296,81	497,90	201,09	-1127,9	37068

Os dados obtidos revelaram dependências quadráticas do volume molar aparente com a composição, conforme se pode observar na **figura 3.2.4.3.5-B**, evidência que também foi

encontrada para o derivado tioamida, MCHTA e para outros derivados monoamida contendo o grupo ciclohexilo[94], o que permite inferir quanto à influência do grupo ciclohexilo nos tipos de interações avaliadas. A equação quadrática apresentada na **figura 3.2.4.3.5-B** revela que o termo de 2ª ordem é elevado e positivo (37068), o que permite concluir que as interações soluto-soluto são atrativas, do mesmo tipo das observadas para a MCHTA, para a qual o valor encontrado foi 993967. Verifica-se que o termo de 2ª ordem para a DMDCHTDGA é cerca de 27 vezes menor do que para a MCHTA, o que permite concluir que a possibilidade de as moléculas se agregarem entre si é muito menor comparativamente à MCHTA, na gama de concentração estudada.

Tendo em conta os resultados apresentados ao longo da presente subsecção, propõe-se a **Eq. 3.2.4.3.5-A** para expressar a reação de extração de Pd(II) pela DMDCHTDGA (L), para concentrações em HCl entre 1,5M e 4,5M.



Como se pode observar, a **Eq. 3.2.4.3.5-A** evidencia a ocorrência de um mecanismo de coordenação da DMDCHTDGA ao Pd(II). Contrariamente aos derivados de tioamida, sugere-se que a co-extração de H⁺ deverá afetar de forma inequívoca o equilíbrio de extração envolvido. A equação proposta tenta refletir o balanço dos resultados de equilíbrio e espectroscópicos anteriormente descritos. No entanto, a existência da espécie {[LH]⁺[PdCl₃L]⁻}, não pode ser definitivamente excluída.

3.2.4.4 Isotérmica de equilíbrio de extração

Tendo como objetivo a determinação da capacidade máxima de carregamento de Pd(II) para a DMDCHTDGA 0,02M em tolueno, na **figura 3.2.4.4-A** representa-se a isotérmica de equilíbrio de extração de Pd(II) a partir de 4,5M HCl.

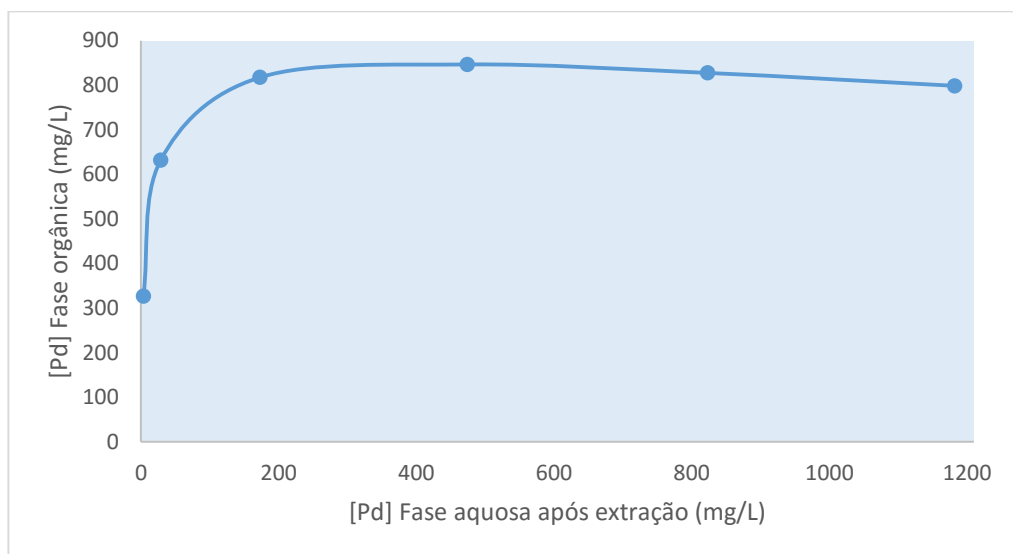


Figura 3.2.4.4-A: Isotérmica de equilíbrio de extração para a DMDCHTDGA 0,02M em tolueno (300mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 15min). (Desvio padrão $\pm 5\%$).

Com base nos resultados apresentados na **figura 3.2.4.4-A** pode observar-se que a DMDCHTDGA evidencia uma ótima capacidade para acumular Pd(II), sendo que a quantidade máxima de carregamento foi de 847mg/L. Comparando com as MPHTA e MCHTA, os derivados de tioamida apresentam uma maior capacidade de carregamento de Pd(II) do que a DMDCHTDGA.

Quanto à estequiometria DMDCHTDGA: Pd(II) no limite de saturação, verifica-se uma razão molar estequiométrica de 2,5. Este valor permite inferir que, no limite de saturação, as espécies existentes na fase orgânica exibem uma estequiometria DMDCHTDGA: Pd(II) de 2:1 e/ou 3:1. Este valor encontrado corrobora os estudos realizados na determinação do efeito da concentração do extratante na fase orgânica, onde foi possível verificar uma estequiometria DMDCHTDGA: Pd(II) de 2:1.

Num artigo publicado[116] relativamente à extração de Pd(II) de HCl 3,0M por um derivado de tiodiglicolamida, a *N,N,N',N'*-tetra-*n*-octiltiodiglicolamida, verificou-se que a razão estequiométrica extratante/Pd(II) foi de 1,5 no limite de saturação, valor este que teve um papel determinante na clarificação da estequiometria das espécies extratante: Pd(II) envolvidas.

3.2.4.5 Reutilização das fases orgânicas

De modo a verificar a robustez e estabilidade da DMDCHTDGA 0,02M em tolueno, realizaram-se cinco ciclos de extração/reextração de 100mg/L de Pd(II) de HCl 4,5M. Os

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

resultados encontram-se representados graficamente na **figura 3.2.4.5-A**, sob a forma de D em função do número de ciclos de extração/reextração sucessiva, assim como as respectivas %E.

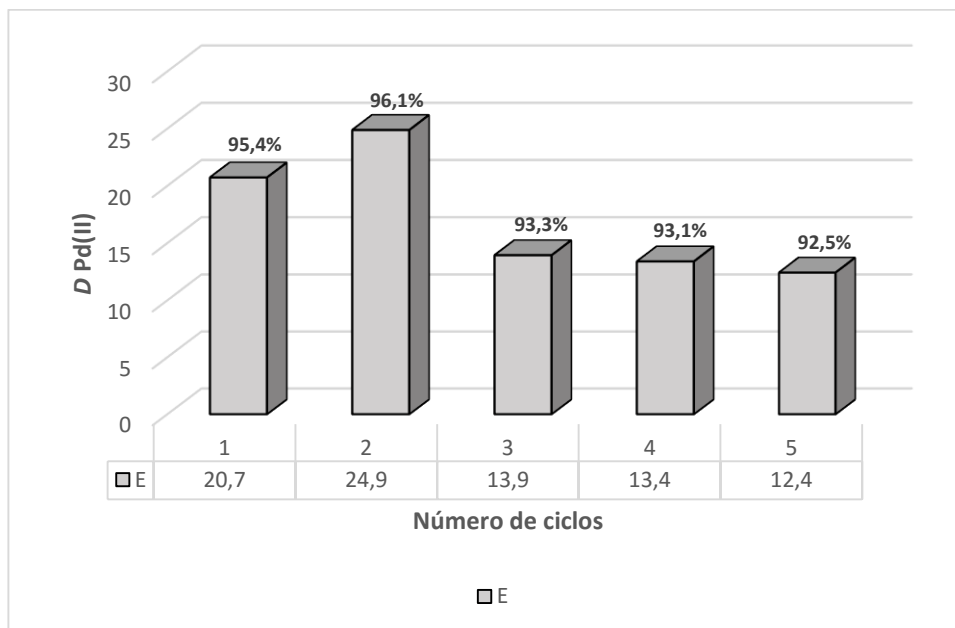


Figura 3.2.4.5-A: Representação gráfica de $D_{Pd(II)}$ vs o número de ciclos realizados para a DMDCHTDGA 0,02M em tolueno (100mg/L de Pd(II) em HCl 4,5M, A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 15min) (Desvio padrão associado às %E $\pm 5\%$).

Os dados apresentados na **figura 3.2.4.5-A** evidenciam uma boa capacidade extrativa da DMDCHTDGA perante Pd(II): ao fim de cinco ciclos de reutilização a %E variou entre 93 a 96%, com valores de D bastantes satisfatórios. No entanto, verifica-se um ligeiro decréscimo a partir do terceiro ciclo, apesar dos valores continuarem elevados.

Quanto às reextrações, o tempo de contacto foi de 30min. A tioureia 0,1M em 1,0M HCl apresentou uma elevada capacidade para reextrair o Pd(II). Em todos os ciclos a reextração manteve-se praticamente constante e bastante elevada, com %REE superiores a 99%.

Os estudos de reutilização mostram claramente que a DMDCHTDGA é ligeiramente menos eficiente do que as MPHTA e MCHTA quanto à extração de Pd(II) após cada ciclo.

3.2.4.6 Seletividade para o Pd(II)

Para a avaliação da seletividade da DMDCHTDGA para o Pd(II) na presença de Pt(IV), Rh(III), Fe(III) e Al(III) (**ver subsecção 2.4.4.5**), os estudos foram realizados com base em

procedimento semelhante ao descrito para os dois derivados tioamida, de modo a que se possa fazer uma análise comparativa da eficiência/eficácia dos três extratantes, **figura 3.2.4.6-A**.

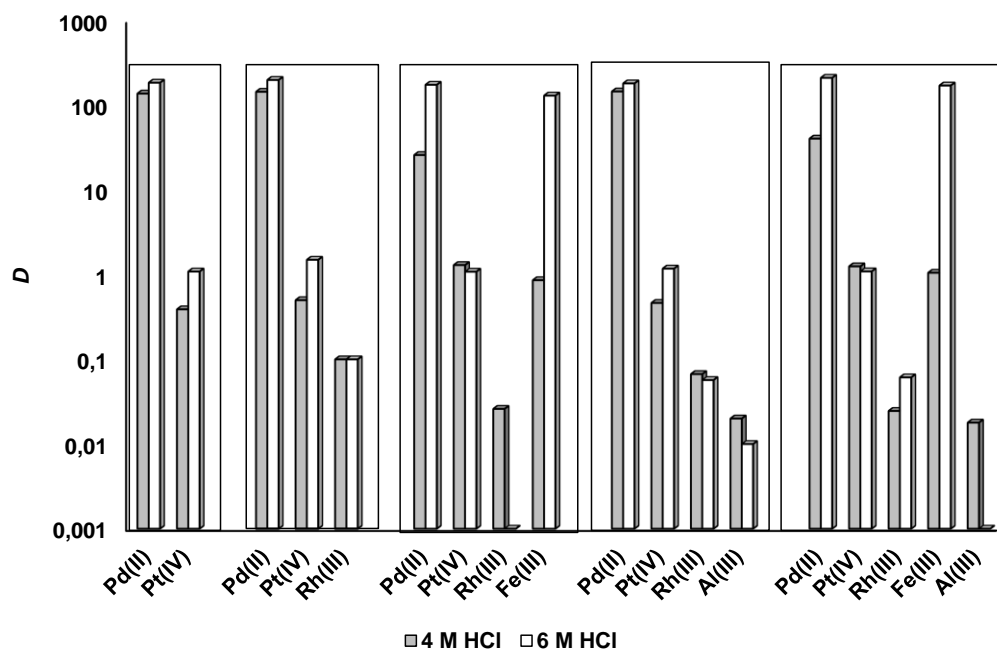


Figura 3.2.4.6-A: Avaliação da seletividade da DMDCHTDGA 0,03M em tolueno para o Pd(II) na presença simultânea de outros metais em HCl 4,0 e 6,0M (A/O=1, temperatura ambiente, 900-1100rpm, 15min). (Desvio padrão $\pm 5\%$).

Com base nos resultados apresentados na **figura 3.2.4.6-A** verifica-se uma eficiência extraordinária da DMDCHTDGA para extrair o Pd(II), com valores de D muito elevados em todos os sistemas de combinação dos metais, facto este que não acontece no estudo da seletividade dos derivados tioamida apresentado na **subsecção 3.2.3.6**. Em todos os sistemas verifica-se que a presença de outros metais não afeta a afinidade da DMDCHTDGA para o Pd(II).

Pode afirmar-se que, de um modo geral, a seletividade da DMDCHTDGA é menor do que a dos derivados tioamida, MPHTA e MCHTA, pois extrai todos os metais em quantidades ligeiramente superiores. No entanto, apresenta uma clara vantagem: a DMDCHTDGA praticamente não extrai Al(III) quando coexistem os cinco metais em HCl 6,0M.

Comparando diretamente a DMDBTDGA[107,119] com a DMDCHTDGA verifica-se que esta última é muito mais seletiva para o Pd(II) quando este se encontra na presença dos outros metais em solução. A DMDBTDGA 0,02M em tolueno foi testada para soluções de HCl 4,0M, apresentando uma boa capacidade extrativa para o Pd(II), mas também para Pt(IV), evidenciando %E relativamente elevadas para este PGM.

Após cada extração fez-se uma pré-lavagem da fase orgânica carregada com água destilada, com base em idêntico pressuposto ao referido na **subsecção 3.2.3.6**. A pré-lavagem mostrou ser de grande importância para as combinações metálicas com Fe(III), pois conseguiu-se eliminar da fase orgânica carregada cerca de 89% a 98% do Fe(III) existente em solução, o que é uma vantagem quando se procede ao processo de reextração de Pd(II).

O processo de reextração de Pd(II) foi muito bem sucedido com tioureia 0,1M em 1,0M HCl, apresentando %REE a variar entre 90,0 a 99,5%. Verificaram-se em alguns casos quantidades vestigiais de Pt(IV), Al(III) e Fe(III) nas fases aquosas após a reextração.

3.3 Tratamento hidrometalúrgico de um catalisador industrial esgotado

Esta etapa final do projeto de Doutorado teve como objetivo produzir soluções reais de lixiviação de um resíduo industrial (catalisador esgotado da indústria petroquímica) para testar e validar os processos extrativos anteriormente desenvolvidos. A base de trabalho para efetuar a lixiviação foi a análise bibliográfica, não sendo objetivo o estudo exaustivo desta operação nem o aprofundamento dos sistemas reativos e dos mecanismos da lixiviação. Fez-se, contudo, uma abordagem experimental, testando vários fatores de forma a selecionar as condições processuais que permitissem uma maior eficiência de solubilização de paládio e seletividade relativamente às impurezas.

Iniciou-se a investigação por uma caracterização física do catalisador para avaliar alguns aspetos, tais como a homogeneidade da amostra, forma, cor e dimensão das partículas. O catalisador apresentava-se sob a forma de esferas com cerca de 20 mm de diâmetro médio e coloração acastanhada (**ver figura 2.2-A no tópico 2.2**). Efetuou-se a moagem destas esferas com o intuito de promover a exposição do material ao meio químico lixiviante através do aumento da área superficial onde a reação sólido/líquido ocorre. Verificou-se, durante a moagem, que as esferas eram bastantes friáveis, tendo sido possível obter uma amostra com diâmetro médio de 0,18mm em apenas alguns segundos de moagem.

Na análise química elementar (**ver secção 2.5.2**) usando a técnica de ICP-AES, foi possível quantificar o teor de referência em paládio e as quantidades relativas de alumínio e de crómio no material a processar, **tabela 3.3-A**; por forma a avaliar a repetibilidade do método foram realizados quatro ensaios independentes.

Tabela 3.3-A: Teor de referência (em média) de cada metal no catalisador esgotado após análise química elementar.

Concentração de cada metal		
Pd(II) (mg/kg)	Cr(III) (mg/kg)	Al(III) (%)
128±2	150±5	53±1

Concluído o estudo de análise química elementar seguiu-se então para o processo de lixiviação.

É de salientar que segundo as informações recolhidas junto da empresa fornecedora[88] a concentração em percentagem de óxido de paládio e de crómio, PdO e Cr₂O₃, respetivamente, é de 0,03% no catalisador “fresco”, situando-se à volta de 300mg/kg. As diferenças observadas comparativamente aos valores apresentados na **tabela 3.3-A** justificam a designação de catalisador esgotado, pois verifica-se claramente a perda de conteúdo metálico após a sua utilização.

3.3.1 Ensaios de lixiviação

Nos ensaios de lixiviação foram controlados/alterados alguns parâmetros (tempo de contacto, temperatura, concentração das soluções lixiviantes, natureza e concentração do agente oxidante, granulometria do sólido, razão sólido-líquido, calcinação da amostra) por forma a melhorar o rendimento da lixiviação.

De acordo com os parâmetros controlados/alterados foi possível testar quinze sistemas diferentes de lixiviação do catalisador, os quais se encontram divididos em duas séries de ensaios (ver secção 2.5.3). Na 1ª série de ensaios testaram-se dez sistemas de lixiviação diferentes, **L1** a **L10**, e na 2ª série cinco sistemas diferentes, **L11** a **L15**.

A realização das diversas séries de ensaios teve como principal objetivo encontrar o sistema onde se consiga alcançar um melhor compromisso entre uma boa dissolução de paládio em detrimento de alumínio e crómio. É de salientar que parâmetros de controlo como a temperatura, a concentração do ácido, o tempo de reação, são de primordial importância no que toca ao custo do processo de lixiviação.

Os resultados apresentados e discutidos nesta secção correspondem apenas ao tempo de reação de lixiviação após 10min e também 1h, para que se possa estabelecer uma análise comparativa. Verificou-se que para os sistemas de lixiviação **L1** a **L10** o tempo de reação mais adequado para que se estabeleça um bom compromisso de dissolução de Pd(II) em detrimento de Al(III) e Cr(III) foi de 1h, enquanto que para os sistemas **L11** a **L14** foi de 10min. Os resultados obtidos para os tempos de lixiviação de 2h e 4h encontram-se descritos nas **figuras D1-D4, anexo D**.

Na **figura 3.3.1-A** encontram-se representados graficamente os rendimentos de lixiviação de Pd(II) e Al(III) (em %) indicando-se também as concentrações destes dois metais nas soluções obtidas, em função dos sistemas de lixiviação da 1ª série de ensaios. Representam-se unicamente os resultados dos sistemas em que se utilizou a mesma razão L/S=8 e temperatura de 80°C, ao fim de 10min de reação (**ver tabela 2.5.3-A da secção 2.5.3**).

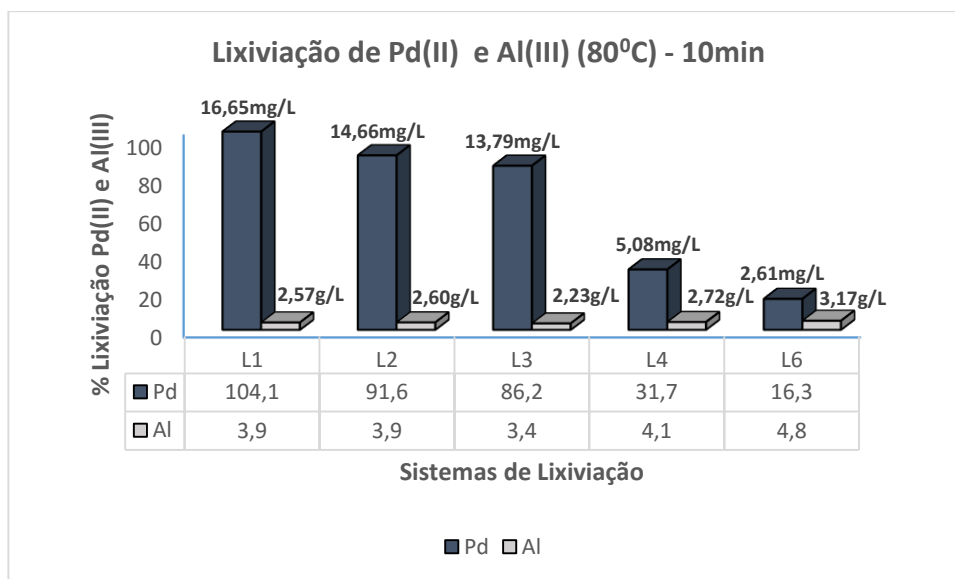


Figura 3.3.1-A: Percentagens de lixiviação de Pd(II) e Al(III) a 80°C, ao fim de 10min de tempo de reação (Desvio padrão [Pd(II)]=±0,2mg/L; [Al(III)]=±0,3g/L).

Para os sistemas **L1**, **L2** e **L4** a concentração de HCl utilizada foi de 4,0M, **figura 3.3.1-A**. No caso **L1** adicionou-se HNO₃ 1,0M como agente oxidante, e este facto levou a que este sistema apresentasse uma melhor percentagem de lixiviação de Pd(II) relativamente aos restantes. Para este sistema obteve-se um rendimento em Pd(II) superior a 100%, mas tal facto deve-se a erros experimentais, nomeadamente, de amostragem devido à heterogeneidade da composição do catalisador.

O sistema **L4** foi o único para o qual se resolveu utilizar uma amostra mais fina (diâmetro médio das partículas 0,005mm, tendo os demais sistemas 0,18mm), e o que se pode constatar é que diminuindo o tamanho das partículas há uma influência negativa na dissolução de Pd(II) por comparação com **L2**. Este resultado pode parecer contrário ao esperado, dado que a redução de calibre das partículas deveria ser acompanhada por um aumento de eficiência de lixiviação. Contudo, o comportamento observado pode acontecer neste tipo de materiais, que são porosos

(micro-porosos), verificando-se que a ação mecânica induzida pela moagem de alta energia destrói essa estrutura, compactando as partículas formadas e colmatando os poros, podendo assim ser contraproducente. Nos sistemas **L3** e **L6** a concentração em HCl utilizada foi de 6,0M, sendo que para **L6** se resolveu calcinar a amostra a 500°C em mufla, durante 4h. Verifica-se claramente que a calcinação da amostra provoca uma grande diminuição na dissolução de Pd(II) e, no entanto, apresenta uma maior dissolução de Al(III). De novo, julga-se que o aquecimento poderá ter originado alterações na estrutura porosa do catalisador, inibindo a acessibilidade do lixiviante a todas as partículas de Pd(II).

Relativamente ao Cr(III), a eficiência de lixiviação deste metal foi sempre muito baixa (vulgarmente < 5%) comparativamente aos outros, pelo que os seus resultados não são aqui apresentados, podendo no entanto os mesmos ser consultados na **figura D5, anexo D**.

Na **figura 3.3.1-B** estão representados graficamente os rendimentos de lixiviação de Pd(II) e Al(III) para os restantes sistemas de lixiviação utilizados na 1ª série de ensaios, **L5** e **L7-L10**, para o tempo de reação de 10min e concentração em HCl de 6,0M, salientando-se que nestes sistemas se variaram os valores da temperatura (40, 60 e 95°C) e, em alguns casos, a razão L/S (**ver tabela 2.5.3-A da secção 2.5.3**).

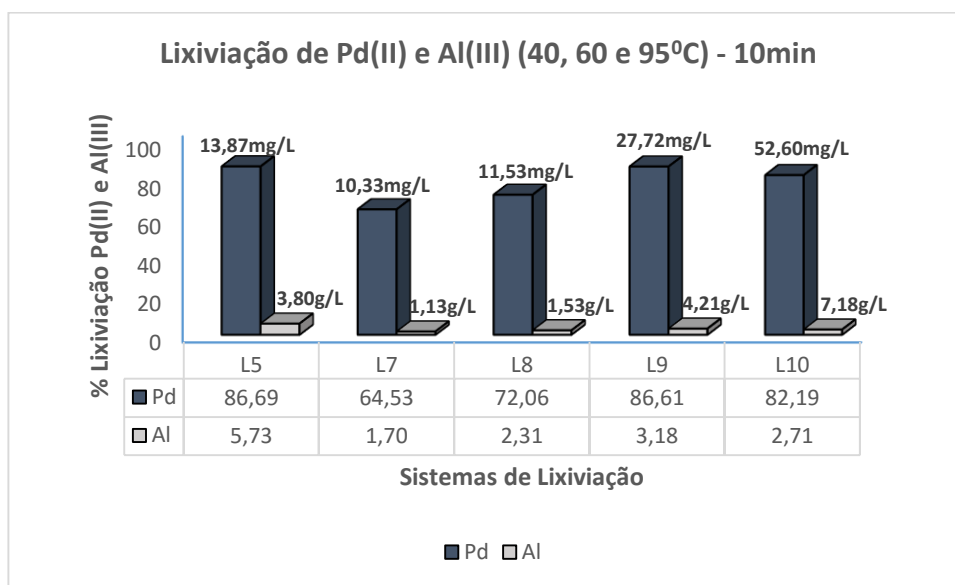


Figura 3.3.1-B: Percentagens de lixiviação de Pd(II) e Al(III) a 40, 60 e 95°C, ao fim de 10min de tempo de reação. (Desvio padrão [Pd(II)]=±0,2mg/L; [Al(III)]=±0,3g/L).

Em termos de rendimento de lixiviação de Pd(II) e Al(III) verifica-se que a diminuição da temperatura é acompanhada por uma diminuição dos rendimentos, mas o efeito é mais pronunciado para o Al(III). O sistema **L8** (temperatura de 60°C) apresenta um melhor compromisso de lixiviação dos dois metais. Para **L5**, a temperatura de 95°C traduziu-se numa melhor dissolução de Pd(II) mas também numa maior contaminação com Al(III), e para **L7** (temperatura de 40°C) o rendimento de lixiviação de Pd(II) já decresce para níveis pouco recomendados.

Nos sistemas **L8**, **L9** e **L10** a concentração em HCl utilizada foi de 6,0M e a temperatura foi de 60°C, sendo que a razão L/S foi de 8, 4 e 2, respetivamente. Com a diminuição da razão de fases L/S, a percentagem de lixiviação de Pd(II) continua em níveis elevados (>80%). O comportamento do Al(III) é bastante similar. Conclui-se que o sistema **L10** poderá ser o mais indicado para o processo de lixiviação do catalisador neste meio reacional, pois permite obter soluções mais concentradas em Pd(II). No entanto, não se conseguiu promover a seletividade relativamente ao Al(III) através da alteração da relação L/S.

Estão representados a seguir os gráficos com os resultados de lixiviação para a 1ª série de ensaios, sistemas **L1** a **L10**, aumentando o tempo de reação de 10min para 1h.

Na **figura 3.3.1-C** apresentam-se as percentagens de lixiviação de Pd(II) e Al(III) para os sistemas em que se utilizou a mesma razão L/S=8 e temperatura de reação de 80°C, ao fim de 1h de tempo de reação.

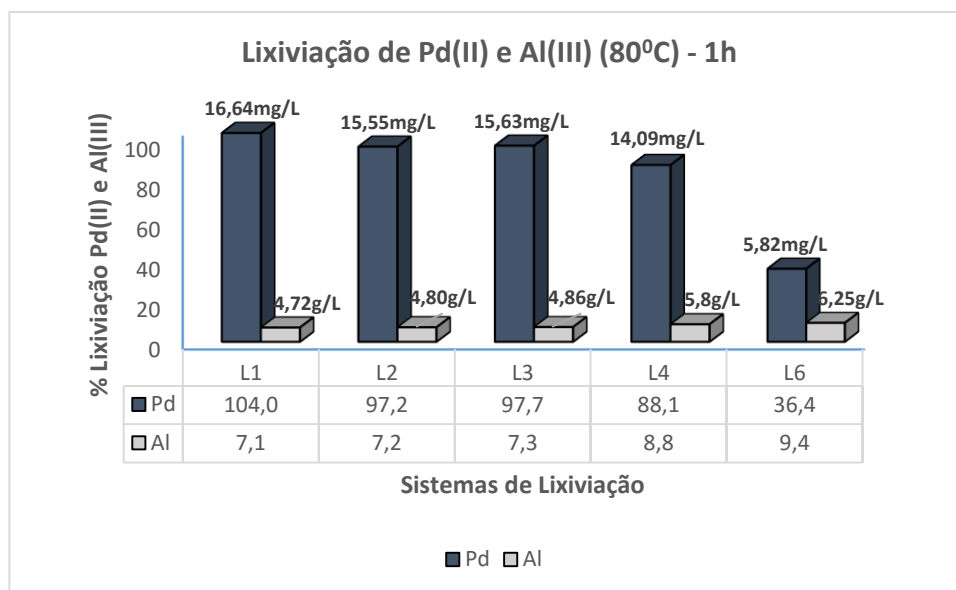


Figura 3.3.1-C: Percentagens de lixiviação de Pd(II) e Al(III) a 80°C, ao fim de 1h de tempo de reação (Desvio padrão [Pd(II)]=±0,2mg/L; [Al(III)]=±0,3g/L).

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Comparando as **figuras 3.3.1-A e 3.3.1-C** verifica-se que o aumento do tempo de reação provoca um aumento na percentagem de lixiviação de Pd(II) e Al(III).

Para os sistemas **L7 a L10**, **figura 3.3.1-D**, após 1h de contacto e comparativamente aos resultados da **figura 3.3.1-B**, nota-se tendência semelhante à anteriormente mencionada.

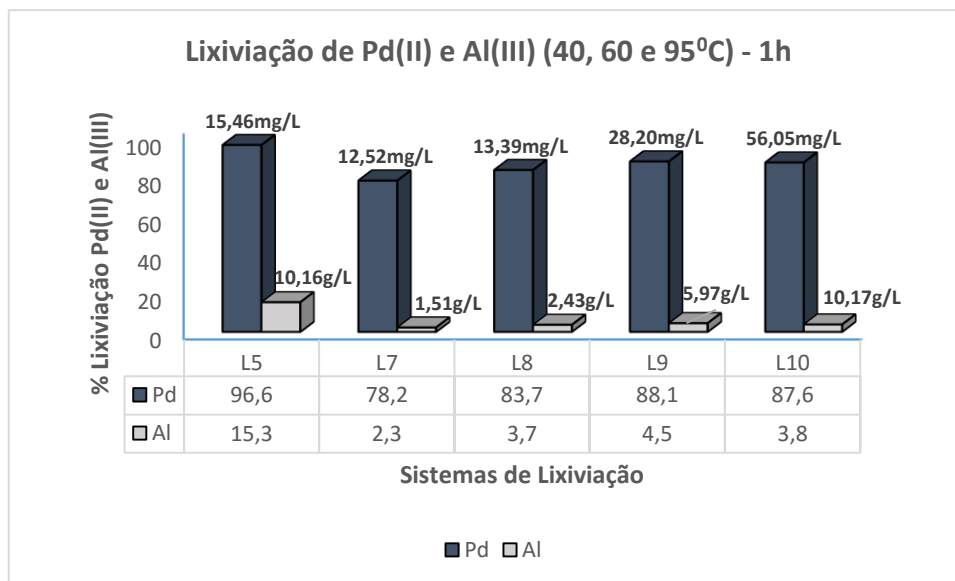


Figura 3.3.1-D: Percentagens de lixiviação de Pd(II) e Al(III) a 40, 60 e 95°C, ao fim de 1h de tempo de reação. (Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 0,2$ mg/L; [Al(III)]= $\pm 0,3$ g/L).

Em suma, tendo em conta os dados das figuras apresentados nesta secção, e assim como os incluídos nas **figuras D1-D5, anexo D**, e uma vez que os ensaios de lixiviação neste contexto tiveram como principal objetivo obter total dissolução de Pd(II) e uma mínima dissolução dos restantes metais, Al(III) e Cr(III), escolheu-se o sistema de lixiviação **L10** como o que melhor se aproxima do objetivo pretendido.

Assim, conclui-se que se pode utilizar uma temperatura de lixiviação de 60°C, deve-se moer o sólido mas não demasiado, e não proceder a tratamentos térmicos prévios.

Uma vez otimizado o processo de lixiviação, repetiu-se o ensaio para o sistema **L10** por forma a obter uma quantidade de aproximadamente 2L de lixívia, para realizar posteriormente os estudos de extração líquido-líquido para recuperar o Pd(II) existente.

Testaram-se outros sistemas de lixiviação, 2ª série de ensaios, com o intuito de atenuar alguns parâmetros reacionais, tais como a temperatura e a concentração de HCl, utilizando água oxigenada como agente oxidante[50], menos forte do que o agente anteriormente ensaiado (HNO₃), pretendendo-se desta forma verificar a possibilidade de diminuir significativamente a solubilização do Al(III) e manter/aumentar a solubilização de Pd(II).

Neste sentido, testaram-se quatro sistemas de lixiviação adicionais, **L11 a L14** (ver tabela 2.5.3-B, secção 2.5.3).

Comparativamente à 1ª série de ensaios, utilizou-se uma concentração em HCl menor (2,0M), H₂O₂ 1,0M e temperatura de lixiviação de 60, 40 e 27°C (ambiente).

Na **figura 3.3.1-E** estão representados graficamente os rendimentos de lixiviação de Pd(II) e Al(III) dos sistemas utilizados na 2ª série de ensaios, **L11 a L14**, para o tempo de reação de 10min. Nestes sistemas variaram-se os valores da temperatura (27, 40 e 60°C), e manteve-se a razão L/S=2 e o diâmetro médio das partículas (0,18mm).

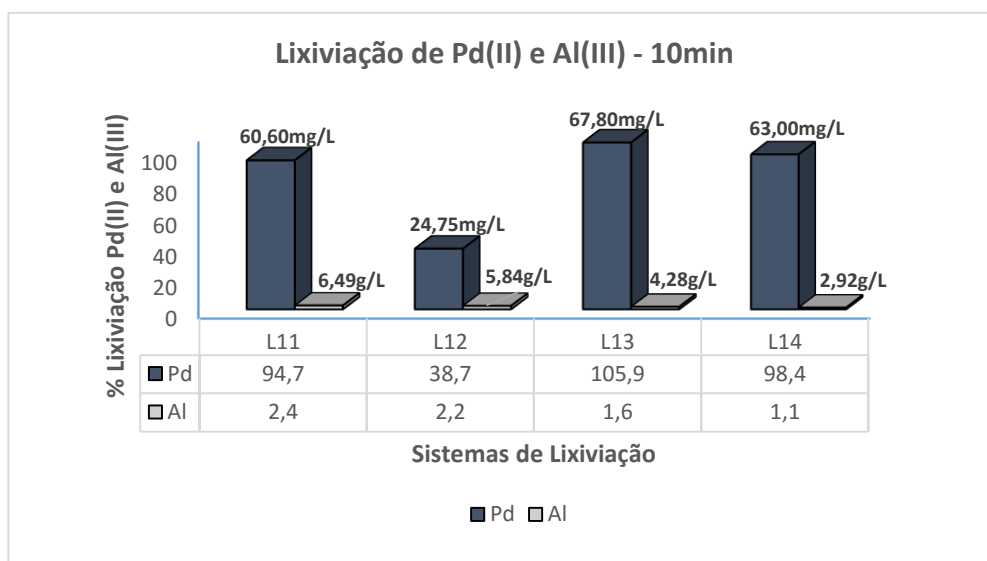


Figura 3.3.1-E: Percentagens de lixiviação de Pd(II) e Al(III) ao fim de 10min de tempo de reação (Desvio padrão [Pd(II)]=±0,2mg/L; [Al(III)]=±0,3g/L).

Para avaliar a influência do agente oxidante no processo de lixiviação, H₂O₂, pode comparar-se o sistema **L11** com o **L12**, sendo que a temperatura utilizada foi de 60°C. Verifica-se nitidamente que a presença do agente oxidante, sistema **L11**, provoca um aumento do rendimento de lixiviação, tornando o sistema **L12** no pior de todos. A utilização de HCl menos concentrado (2,0M), na ausência de oxidantes, é assim ineficiente.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Comparando os sistemas **L11**, **L13** e **L14**, onde se avalia o efeito da temperatura, nota-se claramente que realizando a lixiviação à temperatura ambiente (**L14**) consegue-se diminuir a solubilização do Al(III) significativamente e manter a lixiviação do Pd(II) a níveis elevados.

Na **figura 3.3.1-F** estão representados os resultados do rendimento de lixiviação dos sistemas **L11** a **L14** após o tempo de reação de 1h.

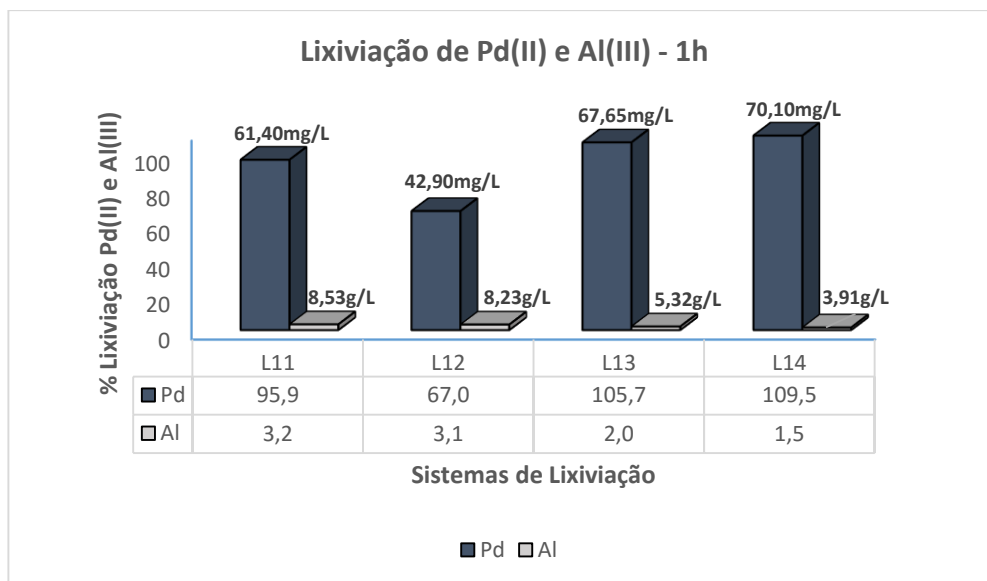


Figura 3.3.1-F: Percentagens de lixiviação de Pd(II) e Al(III) ao fim de 1h de tempo de reação (Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 0,2$ mg/L; [Al(III)]= $\pm 0,3$ g/L).

Comparando estes sistemas em termos dos tempos de reação, 10min e 1h, verifica-se um ligeiro aumento de solubilização de Al(III) e Pd(II) para o intervalo de tempo superior.

As vantagens evidenciadas nesta 2ª série de ensaios, comparativamente às da 1ª série, são importantíssimas. Com efeito, a diminuição do tempo de reação, de 1h para 10min e a diminuição da temperatura, de 60°C para a temperatura ambiente (27°C) traduzem-se no benefício do processo em termos financeiros.

Comparando o sistema de lixiviação **L10** com **L14** conclui-se, sem margem de dúvida, que o melhor sistema é o **L14**, **tabela 3.3.1-A**. A utilização de H₂O₂ como agente lixiviante permite reduzir a concentração de HCl, a temperatura, o tempo, e produzir soluções de lixiviação com menores teores de Al(III) e concentrações de Pd(II) semelhantes, sendo por isso este sistema o mais seletivo.

Tabela 3.3.1-A: Comparação dos dois melhores sistemas de lixiviação observados.

Lixiviação	Rendimento de lixiviação (%)			[Metal] na solução de lixiviação		
	Pd(II)	Al(III)	Cr(III)	Pd (mg/L)	Al(III) (g/L)	Cr(III) (mg/L)
L10^(*)	87,6	3,8	1,6	56,1	10,2	1,2
L14^(**)	98,4	1,1	0,5	63,0	2,9	0,4

(*) Lixiviação após 1h de reação. (**) Lixiviação após 10min de reação.

(Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 0,2$ mg/L; [Al(III)]= $\pm 0,3$ g/L; [Cr(III)]= $\pm 0,05$ mg/L;).

Na descrição dos resultados desta 2ª série de ensaios também não foram apresentados os dados de lixiviação de Cr(III), pois as percentagens de lixiviação são muito baixas em comparação com os dos outros metais. Os resultados para os tempos de reação de 2h e 4h para os três metais em estudo encontram-se nas **figuras D6-D8, anexo D**.

O processo **L14** foi repetido por forma a obter-se uma quantidade aproximada de 2L de lixívia. Foram realizados estudos de extração líquido-líquido com esta solução posteriormente, de modo a recuperar o Pd(II) existente.

Após estas observações relativamente aos sistemas de lixiviação **L1** a **L14**, pensou-se na possibilidade de desenvolver um outro sistema que pudesse apresentar uma melhor combinação de parâmetros de lixiviação, por forma a minimizar ainda mais a solubilização de Al(III) e Cr(III) e manter a lixiviação de Pd(II) a nível elevado. Surgiu então a hipótese do sistema de lixiviação **L15** (ver **tabela 2.5.3-C da secção 2.5.3**). Comparando com o sistema **L14**, há apenas a diminuição da concentração em HCl, de 2,0M para 1,0M, e também só se testou um tempo de reação de 15min, à temperatura ambiente (aproximadamente 30°C).

Na **tabela 3.3.1-B** estão representados os resultados de lixiviação para o sistema **L15**.

Comparando o sistema **L14** com o **L15** verifica-se que a concentração de Al(III) se mantém a níveis semelhantes; no entanto, a lixiviação do Pd(II) continua a um nível elevado, embora se note um ligeiro decréscimo da sua concentração.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Tabela 3.3.1-B: Resultados de lixiviação para o sistema L15 após 15min de tempo de reação.

Lixiviação	Rendimento de lixiviação (%)			[Metal] na solução de lixiviação		
	Pd(II)	Al(III)	Cr(III)	Pd (mg/L)	Al(III) (g/L)	Cr(III) (mg/L)
L15^(*)	82,30	1,09	0,11	52,69	2,89	0,09

^(*) Lixiviação após 15min de reação. (Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 0,2$ mg/L; [Al(III)]= $\pm 0,3$ g/L; [Cr(III)]= $\pm 0,02$ mg/L;).

Por aplicação das condições de lixiviação do sistema **L15**, obtiveram-se cerca de 800mL de lixívia, que se utilizaram para os estudos posteriores de extração líquido-líquido de modo a recuperar o Pd(II) existente em solução.

3.3.2 Recuperação de paládio por extração líquido-líquido

Uma vez preparadas as soluções de lixiviação reais que apresentaram a melhor eficiência de solubilização de Pd(II) em detrimento de Al(III) e Cr(III) (**lixívias L10, L14 e L15**), procedeu-se então à validação dos processos extrativos anteriormente desenvolvidos testando apenas um derivado de tioamida, a MCHTA, e o derivado de tiodiglicolamida estudado, a DMDCHTDGA (ver secção 2.5.4).

3.3.2.1 *N*-ciclohexil-*N*-metiloctantioamida (MCHTA)

3.3.2.1.1 Isotérmicas de equilíbrio de extração

Avaliou-se a capacidade e seletividade da MCHTA em carregar Pd(II) na presença de Al(III) e Cr(III) nas lixívias **L10** e **L14**. A MCHTA foi testada em dois meios diferentes, em tolueno com e sem 5% de decanol. Na **figura 3.3.2.1.1-A** apresentam-se as isotérmicas de equilíbrio de extração de Pd(II) para a MCHTA nos diferentes meios referidos, através da representação gráfica das concentrações de Pd(II) nas fases orgânicas em função das remanescentes nas lixívias após extração. As respetivas isotérmicas de equilíbrio de extração de Al(III) para a MCHTA encontram-se apresentadas na **figura E1** do **anexo E**.

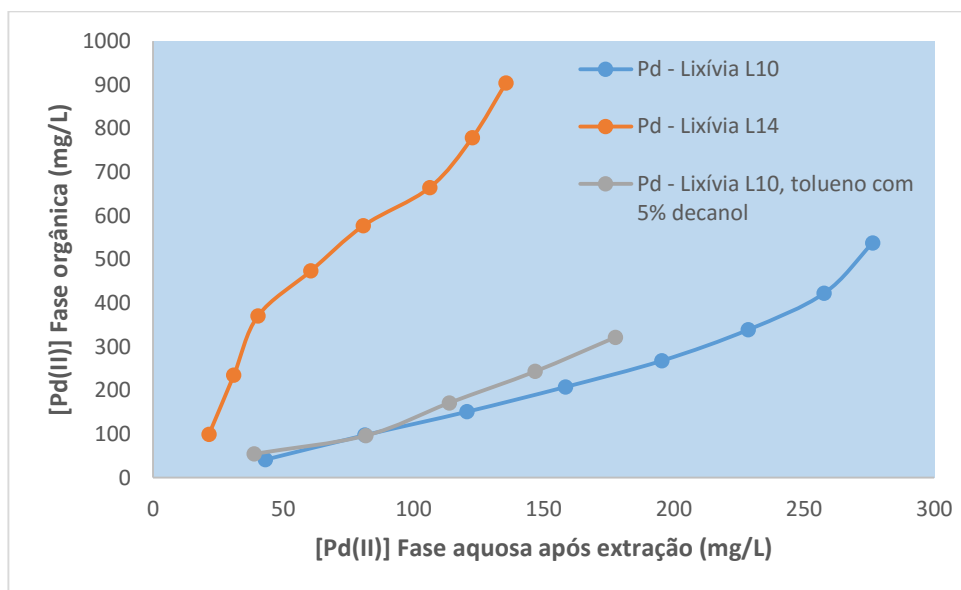


Figura 3.3.2.1.1-A: Isotérmica de equilíbrio de extração para a MCHTA 0,03M em tolueno para as lixívias **L10** e **L14** e MCHTA 0,03M em tolueno com 5% decanol para a lixívia L10 (A/O=3, temperatura ambiente, 1100rpm, 30min). (Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 1,0$ mg/L).

Os resultados apresentados na **figura 3.3.2.1.1-A** evidenciam claramente uma ótima capacidade da MCHTA em carregar Pd(II). Para as lixívias **L10** e **L14** verifica-se que, ao fim de oito carregamentos sucessivos, a concentração de Pd(II) na fase orgânica é de 538mg/L e 900mg/L, respectivamente, sem se atingir o limite de saturação.

A MCHTA apresenta uma fraca seletividade, pois à medida que carrega Pd(II) também apresenta uma boa capacidade para extrair Al(III) (**ver figura E1, Anexo E**), apresentando concentrações de Al nas fases orgânicas de 3543mg/L e 6450mg/L, extraídas das lixívias **L10** e **L14**, respectivamente. A capacidade de carregamento em Pd(II) pela MCHTA está influenciada diretamente pela quantidade de Al(III) na lixívia inicial; ou seja, quanto mais Al(III) estiver presente na fase aquosa inicial menor é a capacidade de carregamento em Pd(II). A concentração em Al(III) na lixívia **L10** é no mínimo cerca de quatro vezes maior do que na lixívia **L14** (**ver subsecção 2.5.4.1**), o que fez com que houvesse maior carregamento de Pd(II) pela MCHTA na lixívia **L14**.

Quanto ao Cr(III), a eficiência de extração deste metal pela MCHTA é praticamente nula, logo não foi possível apresentar a respectiva isotérmica de equilíbrio de extração.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Nos estudos com a lixívia **L10**, após o tempo de contacto entre as fases aquosa e orgânica e transferência da mistura para o funil de decantação, verificou-se a formação de “espumas”, o que dificultou o processo de separação. Neste sentido, preparou-se uma nova fase orgânica de MCHTA em tolueno, tendo-se adicionado 5% de decanol (v/v). Efetuaram-se cinco carregamentos sucessivos usando a lixívia **L10** como fase aquosa. Os resultados encontram-se apresentados na figura anterior, verificando-se que há um ligeiro aumento da capacidade de carregamento de Pd(II) pela MCHTA 0,03M em tolueno com 5% de decanol comparativamente à MCHTA 0,03M em apenas tolueno.

Realizaram-se estudos de reextração de Pd(II) das fases orgânicas carregadas resultantes das lixívias **L10** e **L14** após o estudo das isotérmicas de equilíbrio de extração (ver subsecção 2.5.4.1). Os resultados encontram-se apresentados na **tabela 3.3.2.1.1-A**.

Tabela 3.3.2.1.1-A: Resultados de reextração de Pd(II) e Al(III) das fases orgânicas obtidas após as isotérmicas de equilíbrio de extração envolvendo a MCHTA e as lixívias **L10** e **L14** (A/O=3, temperatura ambiente, 1100rpm, 30min).

	%REE/D	
Fase orgânica carregada	Fase aquosa: tioureia 0,1M em 1,0M HCl	Fase aquosa: tioureia 2,0M em 2,0M HCl
MCHTA+lixívia L10	Pd(II) - REE=32,00% / D=0,47 Al(III) - REE=0,004%	-----
MCHTA+lixívia L14	-----	Pd(II) - REE=40,00% D=0,64 Al(III) - REE=0,01%

Os resultados apresentados na **tabela 3.3.2.1.1-A** evidenciam uma baixa capacidade reextrativa para o Pd(II) usando a tioureia nas condições apresentadas. Este facto poderá estar relacionado com a presença de elevada concentração de Al(III) na fase orgânica carregada. Verifica-se que a tioureia praticamente não reextrai Al(III).

3.3.2.1.2 Reutilização das fases orgânicas

Avaliou-se a capacidade de reutilização da MCHTA 0,03M em tolueno realizando oito ciclos consecutivos de extração/reextração, usando-se a lixívia **L10** como fase aquosa. Na **figura 3.3.2.1.2-A** encontram-se representados graficamente os valores de D de Pd(II) em função do número de ciclos realizados, indicando-se também as respectivas %E e %REE obtidas.

De um modo geral, os resultados apresentados na **figura 3.3.2.1.2-A** mostram uma boa capacidade de reutilização da MCHTA em tolueno para a extração e reextração de Pd(II). Ao fim de oito ciclos a MCHTA apresenta uma boa estabilidade e robustez em termos de extração. Quanto ao primeiro ciclo de reutilização verifica-se que o valor de D de extração é relativamente baixo. Este facto pode ser justificado com a seguinte observação experimental: a solução de lixiviação **L10** tinha uma cor amarela e homogénea no início, sem a presença de precipitados. Após 24h verificou-se que a lixívia continha vestígios de um sólido branco em suspensão; efetuou-se então uma filtração da solução, tendo-se obtido de novo uma solução amarela e homogénea.

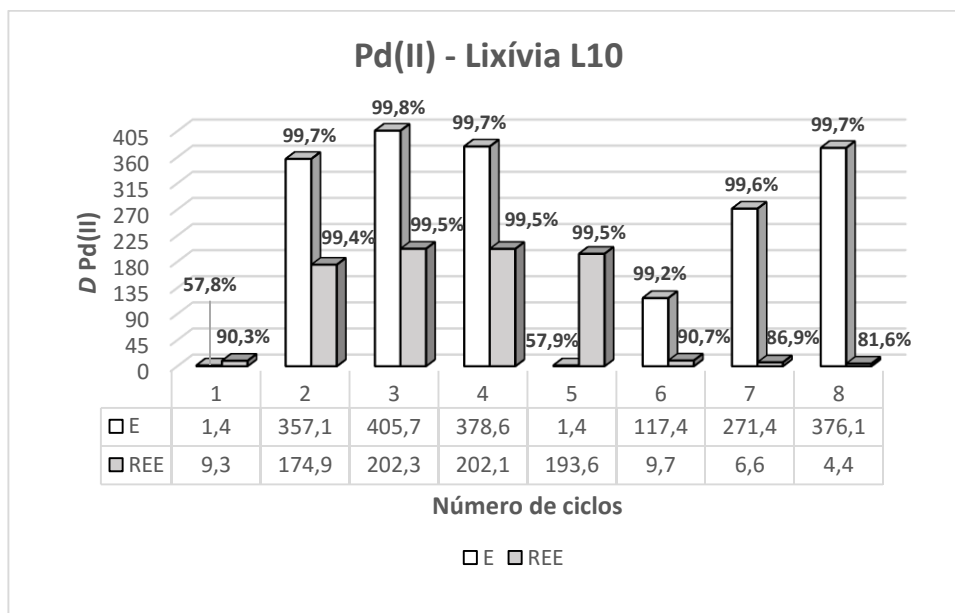


Figura 3.3.2.1.2-A: Representação gráfica de D de Pd vs número de ciclos realizados (MCHTA 0,03M em tolueno, lixívia **L10** - 57mg/L de Pd(II), 0,8mg/L de Cr(III) e 15760mg/L de Al(III), tiourea 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 1100rpm, E/REE 30min). (o desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).

É de salientar que no primeiro ciclo de reutilização realizado não se fez a filtração prévia da fase aquosa, facto este que poderá justificar a menor eficiência de extração para o Pd(II). Verifica-se também uma diminuição da eficiência de extração no quinto ciclo, seguido de um aumento progressivo a partir do sexto até ao oitavo ciclo de reutilização.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Em termos de reextração de Pd(II) com a solução de tiourea 0,1M em 1,0M HCl, a partir do sexto ciclo observa-se uma diminuição acentuada dos valores de D , e acredita-se que esta diminuição poderá ser devida à extração continuada de Al(III), a qual foi verificada nos estudos de isotérmica de equilíbrio de extração apresentados na subsecção anterior. De facto, a MCHTA vai extraindo o Al(III) em cada ciclo que, por conseguinte não é reextraído com tiourea, o que provocará um aumento gradual da concentração de Al(III) ao longo dos ciclos de reutilização e afetará diretamente a reextração de Pd(II). Pode afirmar-se que o Al(III) provoca um “mascaramento” de Pd(II) na fase orgânica carregada, inibindo a sua reextração.

Quanto à reutilização do Al(III), a MCHTA vai carregando Al(III) que não é reextraído pela tiourea, o que provoca a sua acumulação na fase orgânica.

Relativamente ao Cr(III) verificou-se que não há extração deste metal pela MCHTA.

Por forma a comparar as diferentes lixívia obtidas, na **figura 3.3.2.1.2-B** representam-se graficamente os valores de D de Pd(II) em função do número de ciclos realizados, indicando-se as respetivas %E e %REE para a lixívia **L14**. O respetivo gráfico para os resultados de extração/reextração de Al(III) encontra-se na figura **E2** do **anexo E**.

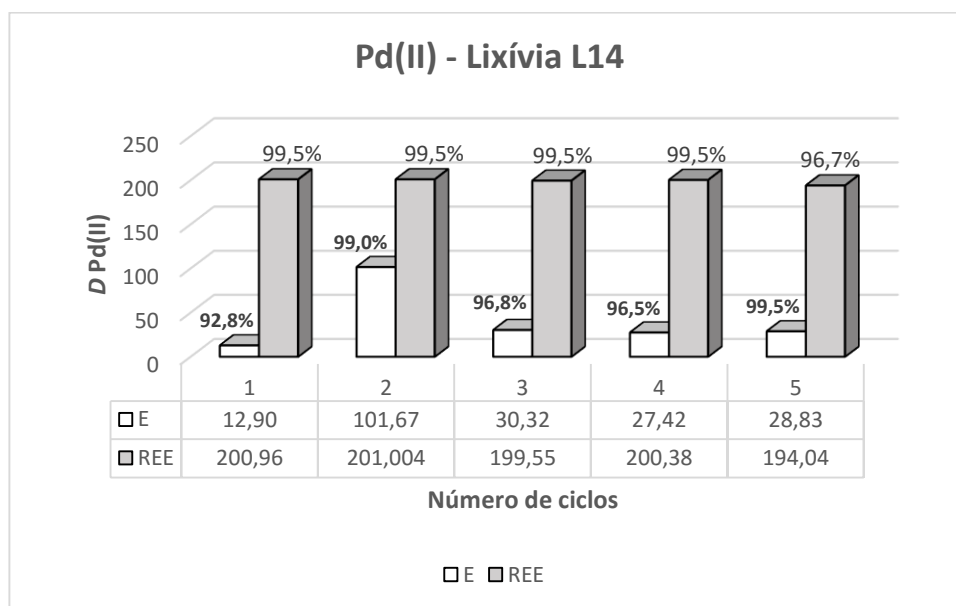


Figura 3.3.2.1.2-B: Representação gráfica de D de Pd(II) vs número de ciclos realizados (MCHTA 0,03M tolueno, lixívia **L14** - 54mg/L de Pd(II), 1,0mg/L de Cr(III) e 3539mg/L de Al(III), tiourea 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 1100rpm, E/REE 30min). (o desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).

Os resultados apresentados na **figura 3.3.2.1.2-B** mostram, de um modo geral, uma melhor estabilização do sistema em termos dos valores de D , de E e de REE comparativamente aos anteriormente descritos para a lixívia **L10**. Os valores de D obtidos corroboram a afirmação anteriormente referida, ou seja, a lixívia **L14** inicial contém menor quantidade de Al(III) do que a lixívia **L10**, logo há uma menor interferência do Al(III) (**ver figura E1, Anexo E**) na extração e reextração de Pd(II) pela MCHTA. Não se deve esquecer, no entanto, que o número de ciclos efetuado foi também menor.

Realizou-se um terceiro estudo de reutilização (quatro ciclos consecutivos de extração/reextração) da MCHTA 0,03M em tolueno para recuperação de Pd(II) da lixívia **L15**, **figura 3.3.2.1.2-C**. O respetivo gráfico para os resultados de extração/reextração de Al(III) encontra-se na **figura E3 do anexo E**.

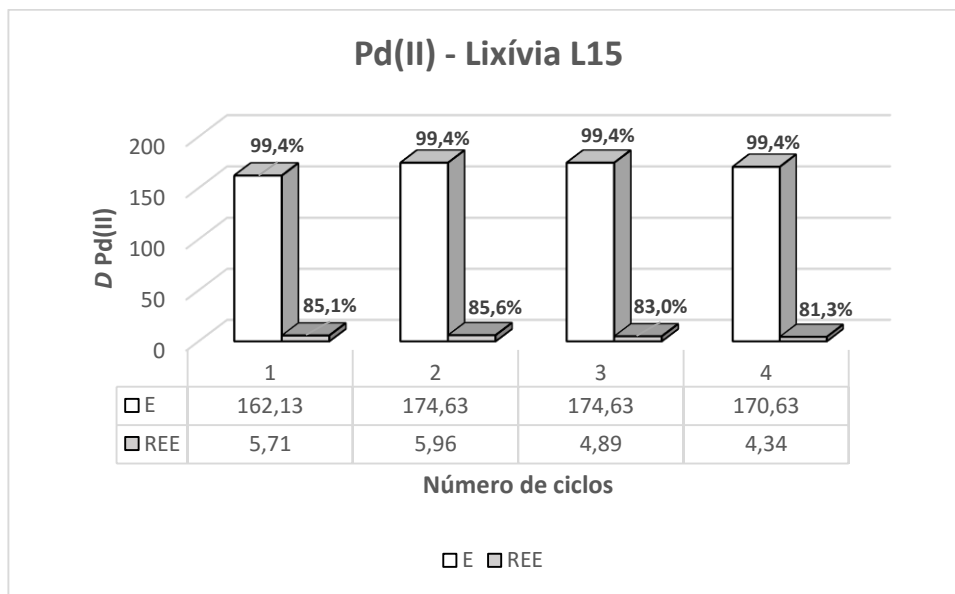


Figura 3.3.2.1.2-C: Representação gráfica de D de Pd(II) vs número de ciclos realizados (MCHTA 0,03M tolueno, lixívia **L15** – 53,00mg/L de Pd(II), 0,09mg/L de Cr(III) e 2889mg/L de Al(III), tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 1100rpm, E/REE 30min) (o desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).

A lixívia **L15** veio a comprovar que, de facto, quanto menor for a concentração em Al(III) na lixívia inicial melhor parece ser a extração de Pd(II) pela MCHTA. Os valores de D apresentados na **figura 3.3.2.1.2-C** são elevados e praticamente constantes. É de referir que durante as experiências de extração verificou-se a formação de “espumas”/emulsões após a transferência das misturas para o funil de decantação, tornando-se muito mais lenta a separação de fases. De certa

forma, esta ocorrência poderá ter alguma influência na diminuição dos valores de D de Pd(II) para a reextração comparativamente os valores apresentados para a lixívia **L14**.

Comparando as três lixívias, **L10**, **L14** e **L15**, pode afirmar-se que a lixívia **L14** foi a que permitiu a melhor recuperação de Pd(II) pela MCHTA.

3.3.2.2 *N,N'*-díciclohexil-*N,N'*-dimetiltiodiglicolamida (DMDCHTDGA)

3.3.2.2.1 Isotérmicas de equilíbrio de extração

Realizaram-se estudos idênticos aos descritos na **subsecção 3.3.2.1**, de modo a comparar a eficiência extrativa de Pd(II) pelos derivados tioamida e tiodiglicolamida. Construíram-se isotérmicas de equilíbrio de extração de Pd(II) usando a DMDCHTDGA 0,02M em tolueno, **figura 3.3.2.2.1-A**. Os resultados de extração de Al(III) encontram-se apresentados na **figura E4 do anexo E**.

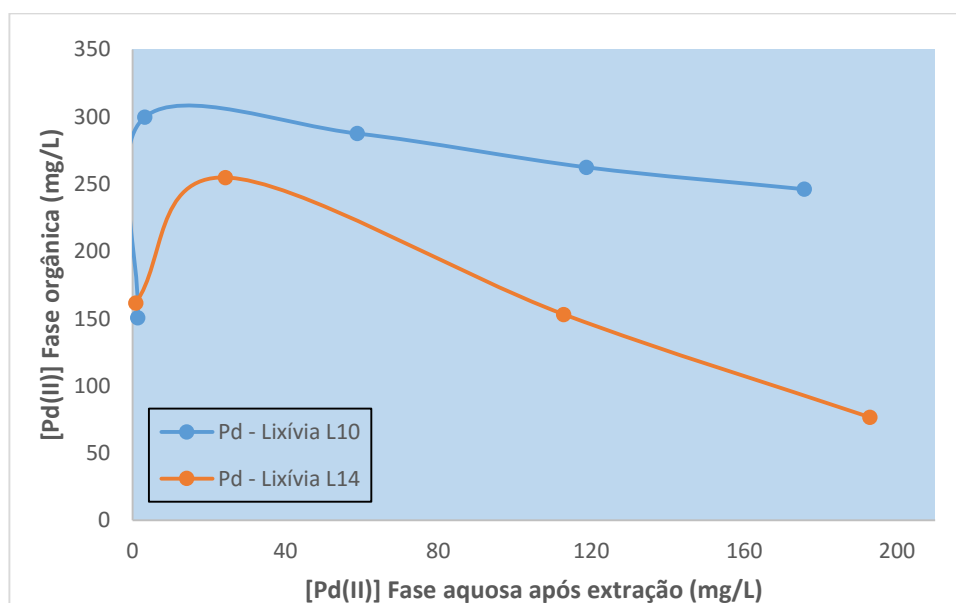


Figura 3.3.2.2.1-A: Isotérmica de equilíbrio de extração para a DMDCHTDGA 0,02M em tolueno para as lixívias L10 e L14 (A/O=3, temperatura ambiente, 1100rpm, 15min). (Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 1,0$ mg/L).

Os resultados apresentados na **figura 3.3.2.2.1-A** mostram que a DMDCHTDGA apresenta uma menor capacidade para carregar Pd(II) do que a MCHTA. O limite de saturação foi atingido rapidamente, ao fim do segundo carregamento, com valores de D de Pd(II) de cerca de 300mg/L e 255mg/L nas lixívias **L10** e **L14**, respetivamente. Contrariamente ao que se verificou com a MCHTA, a concentração de Al(III) na lixívia inicial não afeta de modo determinante a extração de

Pd(II), pois a lixívia **L10** apresenta uma maior concentração de Al(III) do que a **L14** e, no entanto, o carregamento de Pd(II) neste último sistema é relativamente menor. Em presença de Al(III), a extração de Pd(II) de 2M HCl + 1M H₂O₂ (**lixívia L14**) pela DMDCHTDGA parece não ser tão favorável como de 6M HCl. Por outro lado, é de realçar a perda de Pd(II) pela DMDCHTDGA ao longo dos carregamentos sucessivos, algo que não se verificou com a MCHTA.

Quanto à isotérmica de equilíbrio de extração de Al(III) nas condições experimentais realizadas, a DMDCHTDGA apresenta uma maior capacidade de carregamento do que a MCHTA, (ver figura E4, Anexo E).

As fases orgânicas resultantes dos estudos das isotérmicas foram sujeitas a reextração de Pd(II) por soluções de tioureia em diferentes concentrações, **Tabela 3.3.2.1-A**.

Tabela 3.3.2.1-A: Resultados de reextração de Pd(II) e Al(III) das fases orgânicas obtidas após as isotérmicas de equilíbrio de extração, envolvendo a DMDCHTDGA e as lixívias **L10** e **L14** (A/O=3, temperatura ambiente, 1100rpm, 30min).

	%REE/D	
Fase orgânica carregada	<u>Fase aquosa:</u> tioureia 0,1M em 1,0M HCl	<u>Fase aquosa:</u> tioureia 2,0M em 2,0M HCl
DMDCHTDGA + lixívia L10	Pd(II) - REE=76,0% <i>D</i> =0,3 Al(III) - REE=0,04%	-----
DMDCHTDGA + lixívia L14	-----	Pd(II) - REE=33,0% <i>D</i> =0,5 Al(III) - REE=0,02%

Os resultados de reextração evidenciados na **Tabela 3.3.2.1-A** corroboram a afirmação reportada no estudo de reextração apresentado na subsecção anterior para a MCHTA, ou seja, a presença de Al(III) na fase orgânica carregada influencia negativamente a reextração de Pd(II) pelas soluções de tioureia.

3.3.2.2.2 Reutilização das fases orgânicas

Avaliou-se a capacidade de reutilização da DMDCHTDGA 0,02M em tolueno, com base nos mesmos pressupostos apresentados para a MCHTA.

Na **figura 3.3.2.2.2-A** encontram-se representados graficamente os valores de D de Pd(II) a partir da lixívia **L10**, em função do número de ciclos de reutilização realizados, indicando-se também os valores de %E e %REE obtidos.

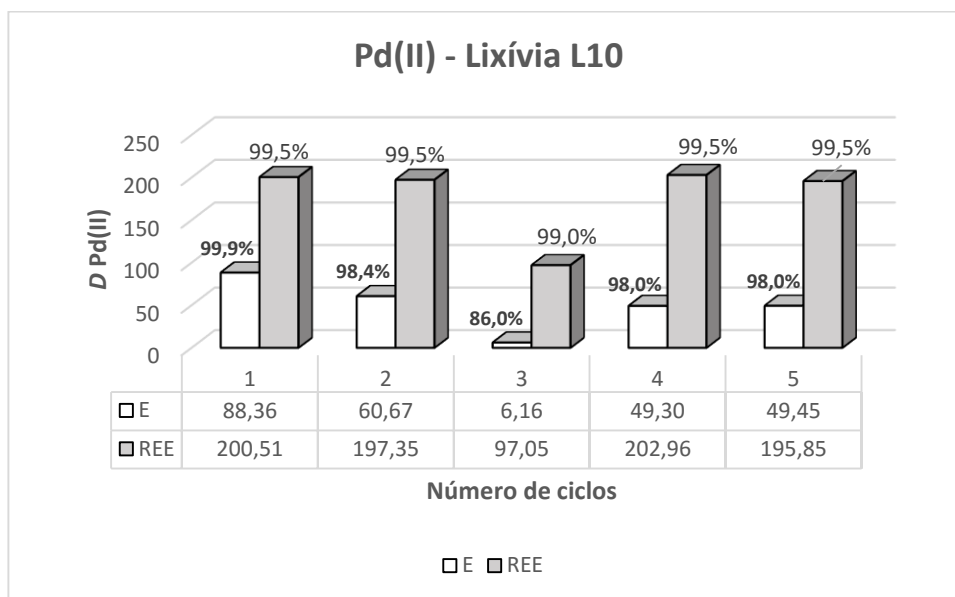


Figura 3.3.2.2.2-A: Representação gráfica de D de Pd(II) vs número de ciclos realizados (DMDCHTDGA 0,02M tolueno, lixívia **L10** - 57mg/L de Pd(II), 0,8mg/L de Cr(III) e 15760mg/L de Al(III), tiourea 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 1100rpm, E 15min e REE 30min) (O desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).

Os resultados apresentados na **figura 3.3.2.2.2-A** evidenciam uma ótima capacidade de reutilização da DMDCHTDGA. Ao longo dos cinco ciclos de reutilização apresentados, os valores de D de reextração de Pd(II) são relativamente elevados e estáveis. Embora apresentando alguma variação ao longo dos ciclos, os valores de D de extração de Pd(II) são bastantes satisfatórios.

De um modo geral, comparando a MCHTA com a DMDCHTDGA na recuperação de Pd(II) proveniente de lixívia **L10**, observa-se que a MCHTA é ligeiramente mais eficiente.

Realizaram-se também estudos de reutilização da DMDCHTDGA 0,02M em tolueno para a recuperação de Pd(II) da lixívia **L14**. Os resultados encontram-se apresentados na **figura 3.3.2.2.2-B**. Os dados referentes à extração/reextração de Al(III) encontram-se na **figura E5** do **anexo E**.

Os resultados apresentados na **figura 3.3.2.2.2-B** realçam uma boa estabilidade da DMDCHTDGA para recuperar Pd(II); ao longo de quatro ciclos de extração e reextração, os valores de D são elevados.

Relativamente à extração de Al(III) (**figura E5 do anexo E**) verifica-se um aumento gradual nos valores de D de extração e uma reextração ineficiente por parte da tioureia, conforme observado anteriormente.

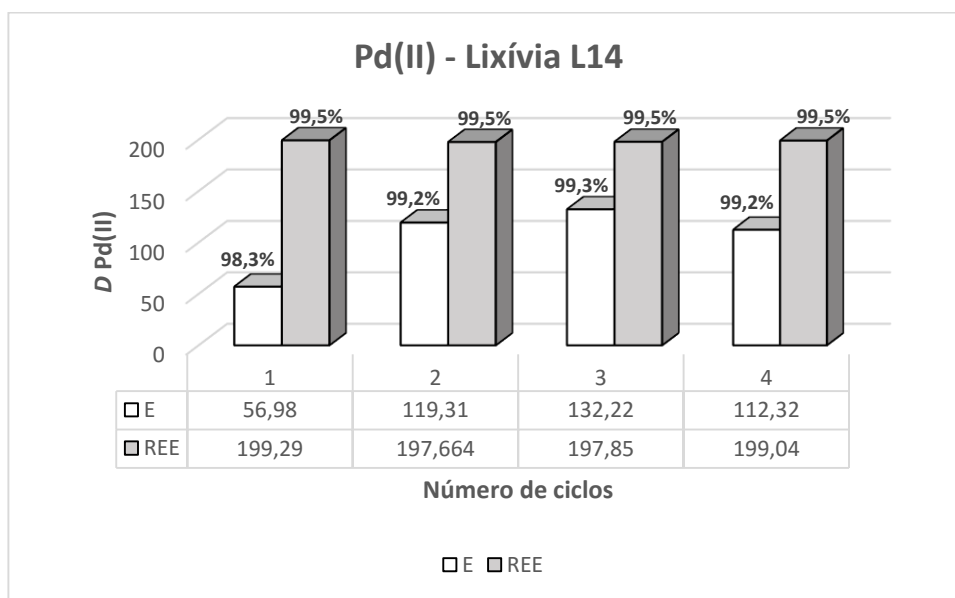


Figura 3.3.2.2.2-B: Representação gráfica de D de Pd(II) vs número de ciclos realizados (DMDCHTDGA 0,02M tolueno, lixívia **L14** - 54mg/L de Pd(II), 1,0mg/L de Cr(III) e 3539mg/L de Al(III), tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 1100rpm, E 15min e REE 30min). (O desvio padrão associado às %E é de $\pm 5\%$).

De um modo geral, comparando os dois extratantes na recuperação de Pd(II) da lixívia **L14**, verifica-se que a DMDCHTDGA apresenta uma ligeira vantagem, com valores de D de extração mais elevados; com efeito a extração de Pd(II) não é muito afetada pela presença do Al(III) em solução.

Os estudos de extração de Pd(II) das lixívias **L10**, **L14** e **L15** revelam que, de um modo geral, os dois extratantes apresentam uma excelente capacidade de reutilização, exibindo a DMDCHTDGA uma ligeira vantagem. Nos estudos de isotérmica de equilíbrio, a MCHTA evidenciou uma maior capacidade de carregamento de Pd(II), sem atingir o seu limite de saturação, nas condições experimentais realizadas. A DMDCHTDGA carregou muito menos Pd(II) do que a

MCHTA, apesar de estar em menor concentração; além disso, foi perdendo o ião metálico ao longo do processo de carregamento.

A maior inconveniência encontrada nas lixívias estudadas relativamente ao seu tratamento por extração líquido-líquido é a presença de uma elevada concentração em Al(III) comparativamente à de Pd(II). Os dois extratantes não extraem Cr(III).

4. CONCLUSÕES e ESTUDOS FUTUROS

De um modo geral os objetivos propostos na presente tese foram alcançados, tendo-se obtido resultados bastante promissores.

A síntese dos extratantes foi realizada com sucesso, tendo-se conseguido rendimentos bastante satisfatórios. As técnicas de caracterização cromatográfica e espectroscópica utilizadas foram determinantes para a identificação inequívoca da estrutura e grau de pureza dos compostos pretendidos.

De seguida procedeu-se à realização de estudos preliminares de extração para alguns metais seleccionados, Ag(I), Pd(II), Pt(IV) e Rh(III), que teve um papel fundamental para a realização da investigação subsequente.

Foi possível comprovar a reprodutibilidade do método desenvolvido anteriormente na apreciação da capacidade extrativa da DMDCHDTMA e DMDPHDTMA em 1,2-DCE para a Ag(I). O que foi inédito neste projeto relativamente a estes derivados foi a avaliação do seu comportamento extrativo perante a Ag(I), Pd(II), Pt(IV) e Rh(III) num diluente mais amigável ao ambiente, o tolueno, e que veio a comprovar que de facto o 1,2-DCE favorece a extração.

Dos compostos sintetizados pela primeira vez, apenas os derivados de tiodiglicolditioamida, DMDCHTDGDTA e DMDPHTDGDTA, apresentaram uma fraca potencialidade extrativa para os metais seleccionados nas condições experimentais adotadas.

Os derivados de tioamida, MCHTA e MPHTA, foram dos compostos novos mais promissores, apresentando uma ótima potencialidade como extratantes de Pd(II) de soluções cloretadas ácidas. Os estudos preliminares de extração forneceram pistas determinantes para que os ensaios de extração/reextração fossem direccionados para o Pd(II), por forma a avaliar as reacções envolvidas na extração deste ião metálico por parte dos dois compostos. Dos vários agentes de reextração testados, a solução aquosa de tioureia 0,1M em 1,0M HCl mostrou ser a mais adequada para recuperar o Pd(II) das fases orgânicas carregadas, ao fim de 30min de contacto, libertando os compostos para um novo ciclo de extração.

Com a avaliação dos parâmetros experimentais que influenciam os valores dos coeficientes de distribuição (D) de Pd(II), foi possível verificar que o tempo de contacto entre as fases para os sistemas atingirem o equilíbrio é de 30min para os dois compostos, facto este que levou a que todas as experiências de extração fossem realizadas ao fim deste tempo. Constatou-se também que o D de extração de Pd(II) aumenta com a concentração em extratante e diminui à medida que a concentração em ião cloreto aumenta, na gama de concentrações em HCl estudada. Verificou-se

que a concentração de ácido na fase aquosa não parece interferir diretamente na reação de extração de Pd(II). Complementando estes estudos com a análise por espectroscopia de ^1H e ^{13}C RMN e UV-Vis das fases orgânicas após contacto com HCl, assim como das soluções orgânicas carregadas com Pd(II), e não esquecendo a investigação que conduziu à avaliação da existência ou não de fenómenos de agregação em tolueno por parte dos extratantes, foi possível propor equações para as reações de extração de Pd(II) pelos dois compostos, evidenciando-se a ocorrência de um mecanismo de coordenação (*inner sphere*) relativamente ao Pd(II).

Os estudos de reutilização das fases orgânicas em tolueno e também em diluentes comerciais, tais como queroseno e *Shellsol*[®] D70, permitiram inferir que os dois derivados de tioamida apresentam uma ótima robustez e estabilidade na recuperação de Pd(II), conseguindo-se vários ciclos consecutivos de extração/reextração sem perda de capacidade, o que é muito importante sob o ponto de vista económico/financeiro para a rentabilização do processo.

Os resultados de seletividade destes extratantes para o Pd(II), quando este se encontra na presença de outros metais típicos de soluções de lixiviação de recursos secundários, podem considerar-se bastante satisfatórios. Constatou-se que só o Fe(III) afeta a eficiência extrativa da MPHTA e MCHTA para o Pd(II).

As isotérmicas de equilíbrio de extração demonstraram a capacidade extraordinária que estes extratantes têm em termos de carregamento de Pd(II), sendo que a MCHTA mostrou ser mais eficaz que a MPHTA. Em suma, as MCHTA e MPHTA exibem grande potencial para serem utilizadas como extratantes na recuperação de Pd(II) de soluções cloretadas acídicas.

Relativamente ao derivado de tiodiglicolamida, DMDCHTDGA, uma vez que já se conhecia o seu comportamento extrativo perante os metais seleccionados em 1,2-DCE, resolveu-se substituir o diluente por tolueno, e avaliou-se até que ponto esta substituição poderia afetar a sua capacidade extrativa. Com este estudo foi possível verificar que a DMDCHTDGA em tolueno apresenta uma elevada eficiência para a recuperação de Pd(II) de soluções cloretadas acídicas, e neste sentido os estudos subsequentes de extração/reextração foram direccionados para a avaliação das reações de extração envolvidas. A avaliação do comportamento do sistema em função de diversos parâmetros experimentais, em tudo semelhantes aos investigados para os derivados de tioamida, permitiu a realização de uma análise comparativa da performance extrativa dos três compostos.

De um modo geral, os derivados de tioamida, MCHTA e MPHTA mostraram algumas vantagens em relação ao derivado de tiodiglicolamida, DMDCHTDGA.

A DMDCHTDGA apresenta uma cinética de extração bastante rápida: ao fim de 2min o sistema atinge o equilíbrio de extração, com valores de D bastante elevados. Todos os estudos de extração subsequentes foram realizados com um tempo de contacto entre as fases de 15min. Verificou-se que o D de extração de Pd(II) aumenta com a concentração em extratante e diminui à medida que a concentração em ião cloreto aumenta, na gama de concentrações em HCl estudada. Foi possível observar que o aumento da concentração de H^+ na fase aquosa parece favorecer a eficiência extrativa de Pd(II) pela DMDCHTDGA. Os resultados de avaliação dos parâmetros experimentais mais relevantes e os diversos estudos espectroscópicos realizados, bem como a análise das possibilidades de agregação, permitiram a elaboração de uma proposta para a composição das espécies organometálicas de Pd(II) em solução. A DMDCHTDGA parece exibir um comportamento diferente do observado para os derivados de tioamida, pois para este composto os dados sugerem uma co-extração de HCl simultânea à ocorrência de um mecanismo de coordenação metálica (*inner sphere*) e/ou uma mistura de mecanismo de par iónico (*outer sphere*) e de coordenação (*inner sphere*) para o Pd(II).

A DMDCHTDGA em tolueno apresenta uma ótima capacidade de reutilização: ao fim de vários ciclos de extração/reextração (com solução aquosa de tioureia 0,1M em 1,0M HCl) verificaram-se valores de D bastante elevados.

Os estudos de seletividade da DMDCHTDGA para a recuperação de Pd(II) foram bastante promissores, embora se possa considerar um composto menos seletivo do que os derivados de tioamida. No entanto, a presença de Fe(III) não afeta a eficiência do extratante para o Pd(II), como acontece com os derivados tioamida, para os quais o Fe(III) fez baixar os valores de D de extração de Pd(II).

A isotérmica de equilíbrio de extração evidenciou uma boa capacidade de carregamento de Pd(II). Pode genericamente afirmar-se que a DMDCHTDGA apresenta características adequadas para ser utilizada como extratante de Pd(II), à semelhança dos derivados de tioamida.

A terceira fase do projeto envolveu o estudo da aplicação dos sistemas de extração líquido-líquido mais eficientes à recuperação de Pd(II) de soluções obtidas por lixiviação de um catalisador industrial em fim de vida útil. O sucesso deste estudo passa obrigatoriamente por obter o melhor sistema de lixiviação do catalisador esgotado, ou seja, desenvolver um sistema de lixiviação por

forma a obter soluções mais ricas em Pd(II) e com menores concentrações dos outros metais que compõem o catalisador. A metodologia de lixiviação baseou-se inicialmente em dados encontrados na literatura, de modo a adaptar os melhores sistemas de lixiviação ao catalisador esgotado fornecido. Dos quinze sistemas desenvolvidos, em que se investigou o efeito da alteração de vários parâmetros, tais como a concentração de HCl, tempo de reação, presença ou não de agente oxidante, temperatura, granulometria do sólido, calcinação e razão líquido/sólido, foi possível selecionar os melhores sistemas de lixiviação do catalisador: **L10** (6,0M HCl, T=60°C, 1h, razão L/S=2, granulometria do sólido de 0,18mm), **L14** (2,0M HCl, agente oxidante 1,0M H₂O₂, T=27°C, 10min, razão L/S=2, granulometria do sólido de 0,18mm) e **L15** (1,0M HCl, T=30°C, 15min, razão L/S=2, granulometria do sólido de 0,18mm). O sistema **L14** apresentou um melhor compromisso de dissolução de Pd(II) em detrimento dos restantes metais, Al(III) e Cr(III), em seguida o sistema **L15** e por fim o **L10**.

Procedeu-se depois à aplicação dos melhores sistemas de extração líquido-líquido às soluções reais obtidas, **L10**, **L14** e **L15**.

Os dois extratantes MCHTA e DMDCHTDGA foram os escolhidos para serem testados na recuperação de Pd(II) das lixívias desenvolvidas. De um modo geral, a MCHTA apresentou algumas vantagens comparativamente à DMDCHTDGA.

Os resultados do trabalho desenvolvido nesta tese foram bastante satisfatórios e promissores, tendo-se cumprido os objetivos propostos. No entanto, graças à metodologia implementada e ao sucesso da investigação, sugerem-se alguns estudos que poderão ser desenvolvidos num futuro próximo:

➤ Relativamente aos derivados de tiodiglicolditioamida, DMDCHTDGDTA e DMDPHTDGDGA, a investigação preliminar de extração dos metais selecionados poderá ser mais desenvolvida, assim como, por exemplo, realizar estudos de extração em diferentes diluentes, uma vez que vários compostos que contêm átomos de enxofre apresentam uma ótima capacidade extrativa para os PGMs. Também se poderá tentar perceber o porquê da fraca afinidade apresentada para os metais selecionados na gama de concentrações de HCl estudadas;

➤ Tendo sido verificado que os derivados de tioamida são compostos promissores como extratantes de Pd(II), poderão ser realizados estudos de estabilidade destes extratantes em sistemas diferentes dos utilizados;

➤ Nos estudos de seletividade utilizando os derivados de tioamida foi possível verificar que o Fe(III) afeta negativamente a sua eficiência para a extração de Pd(II). Neste sentido, poderão ser desenvolvidos estudos de extração de Fe(III) por estes compostos, de modo a perceber a respetiva afinidade para este metal e, consequentemente, as reações que poderão estar envolvidas no processo;

➤ Relativamente à terceira parte do projeto poderão ser investigados outros sistemas de lixiviação, por forma a minimizar mais ainda as concentrações do Al(III) e Cr(III) e aumentar a dissolução de Pd(II). É de realçar que estes estudos já estão presentemente a ser desenvolvidos pelo grupo de investigação, e os resultados encontrados são promissores.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] O. Ortet, A.P. Paiva, *Liquid-Liquid Extraction of Silver From Chloride Media by N,N'-Tetrasubstituted Dithiomalonamide Derivatives*, Sep. Sci. Technol. 45 (2010) 1130–1138.
- [2] O. Ortet, A.P. Paiva, *Liquid-liquid Extraction of Silver from Chloride Media by N,N'-Tetrasubstituted Ditiomalonamide Derivatives*, VIII Encontro Nacional de Química Orgânica, Aveiro, Junho 2009.
- [3] A.J.L. O. Pombeiro, *Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2003 pp. 117–120.
- [4] S. Nishihama, T. Hirai, I. Komasaawa, *Review of Advanced Liquid-Liquid Extraction Systems for the Separation of Metal Ions by a Combination of Conversion of the Metal Species with Chemical Reaction*, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 3085–3091.
- [5] G.M. Ritcey, *Solvent Extraction in Hydrometallurgy: Present and Future*, Tsinghua Sci. Technol. 11 (2006) 137–152.
- [6] D.S. Flett, *Solvent Extraction in Hydrometallurgy: the Role of Organophosphorus Extractants*, J. Organomet. Chem. 690 (2005) 2426–2438.
- [7] M. Regel-Rosocka, F.J. Alguacil, *Recent Trends in Metals Extraction*, Rev. Metal. 49 (2013) 292–315.
- [8] A.T. Yordanov, D.M. Roundhill, *Solution Extraction of Transition and Post-Transition Heavy and Precious Metals by Chelate and Macrocyclic Ligands*, Coord. Chem. Rev. 170 (1998) 93–124.
- [9] A.P. Paiva, *Apontamentos da disciplina de Processos Químicos Industriais II*, Licenciatura em Química Tecnológica, DQB-FCUL, 2006.
- [10] A.P. Paiva, *Factores que Determinam a Extração de Prata por Solventes Orgânicos e Métodos para Separação do Metal*, Tese de Doutoramento, FCUL, Universidade de Lisboa, Portugal 1995.
- [11] *International Solvent Extraction Community* - <http://www.solventextract.org/index.html> (Acedido em Agosto de 2015).
- [12] F.L. Bernardis, R.A. Grant, D.C. Sherrington, *A Review of Methods of Separation of the Platinum-Group Metals through their Chloro-complexes*, React. Funct. Polym. 65 (2005) 205–217.
- [13] C.A. Nogueira, A.P. Paiva, P.C. Oliveira, M.C. Costa, A.M.R. da Costa, *Oxidative Leaching Process with Cupric Ion in Hydrochloric Acid Media for Recovery of Pd and Rh from Spent Catalytic Converters*, J. Hazard. Mater. 278 (2014) 82–90.
- [14] M.H.H. Mahmoud, *Leaching Platinum-Group Metals in a Sulfuric Acid/Chloride Solution*, JOM.

55 (2003) 37–40.

- [15] G. Levitin, G. Schmuckler, *Solvent Extraction of Rhodium Chloride from Aqueous Solutions and its Separation from Palladium and Platinum*, React. Funct. Polym. 54 (2003) 149–154.
- [16] M.J. Cleare, P.D. Charlesworth, J. Bryson, *Solvent-Extraction in Platinum Group Metal Processing*, J. Chem. Technol. Biotechnol. 29 (1979) 210–224.
- [17] J.S. Preston, A.C. du Preez, *Solvent Extraction of Platinum-Group Metals from Hydrochloric acid Solutions by Dialkyl Sulphoxides*, Solvent Extr. Ion Exch. 20 (2002) 359–374.
- [18] A.N. Nikoloski, K.-L. Ang, *Review of the Application of Ion Exchange Resins for the Recovery of Platinum-Group Metals From Hydrochloric Acid Solutions*, Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 35 (2014) 369–389.
- [19] C.-Y. Peng, T.-H. Tsai, *Recovery of Palladium(II) from Acidic Chloride Solution using Kerosene Containing tri-n-octyl/decyl Amine (Alamine 336)*, Desalin. Water Treat. 47 (2012) 105–111.
- [20] G.R. Anpilogova, S.O. Bondareva, R.A. Khisamutdinov, Y.I. Murinov, *Fatty Imidazolines: A Novel Extractant for the Recovery of Palladium(II) from Hydrochloric Acid Solutions*, Solvent Extr. Ion Exch. 32 (2014) 206–220.
- [21] T.I. Zhidkova, V. V. Belova, Y.Y. Brenno, L.L. Zhidkov, A.I. Khol'kin, *Extraction of Platinum and Palladium from Hydrochloric Solutions by Trioctylmethylammonium Dinonylnaphthalenesulfonate*, Theor. Found. Chem. Eng. 43 (2009) 826–830.
- [22] Y. Tong, C. Wang, J. Li, Y. Yang, *Extraction Mechanism, Behavior and Stripping of Pd(II) by Pyridinium-based Ionic Liquid from Hydrochloric Acid Medium*, Hydrometallurgy 147–148 (2014) 164–169.
- [23] A. Cieszyńska, M. Wisniewski, *Selective Extraction of Palladium(II) from Hydrochloric Acid Solutions with Phosphonium Extractants*, Sep. Purif. Technol. 80 (2011) 385–389.
- [24] I. Szczepańska, A. Borowiak-Resterna, M. Wiśniewski, *New Pyridinecarboxamides for Rapid Extraction of Palladium from Acidic Chloride Media*, Hydrometallurgy 68 (2003) 159–170.
- [25] H. Narita, K. Morisaku, K. Tamura, M. Tanaka, H. Shiwaku, Y. Okamoto, S. Suzuki, T. Taita, *Extraction Properties of Palladium(II) in HCl Solution with Sulfide-containing Monoamide Compounds*, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 3636–3640.
- [26] Y. Huang, N. Li, Y.H. Li, J. Wu, S.H. Li, S. Chen, L. Zhu, *Extraction of Precious Metals with a New Amide Extractant*, Adv. Mater. Res. 878 (2014) 399–405.

- [27] A. Das, R. Ruhela, A. K. Singh, R.C. Hubli, *Evaluation of Novel Ligand Dithiodiglycolamide (DTDGA) for Separation and Recovery of Palladium from Simulated Spent Catalyst Dissolver Solution*, Sep. Purif. Technol. 125 (2014) 151–155.
- [28] H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku, *Extraction Properties of Platinum Group Metals with Diamide Compounds*, in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC, Conference Proceeding Editorial Department, Beijing, China, 2005: pp. 227–232.
- [29] A.P. Paiva, G.I. Carvalho, M.C. Costa, A.M.R. da Costa, C. Nogueira, *Recovery of Platinum and Palladium from Chloride Solutions by a Thiodiglycolamide Derivative*, Solvent Extr. Ion Exch. 32 (2014) 78–94.
- [30] P. Malik, A.P. Paiva, *Solvent Extraction Studies for Platinum Recovery from Chloride Media by a N,N'-Tetrasubstituted Malonamide Derivative*, Solvent Extr. Ion Exch. 27 (2009) 36–49.
- [31] E. Benguerel, G.P. Demopoulos, G.B. Harris, *Speciation and Separation of Rhodium(III) from Chloride Solutions: a Critical Review*, Hydrometallurgy 40 (1996) 135–152.
- [32] P. Malik, A.P. Paiva, *Solvent Extraction of Rhodium from Chloride Media by N,N'-Dimethyl-N,N'-Diphenyltetradecylmalonamide*, Solvent Extr. Ion Exch. 26 (2008) 25–40.
- [33] *Materiais críticos identificados pela União Europeia 2014*. <http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/> (acedido em Agosto de 2015).
- [34] S. Steinlechner, J. Antrekowitsch, *Potential of a Hydrometallurgical Recycling Process for Catalysts to Cover the Demand for Critical Metals, Like PGMs and Cerium*, JOM 67 (2015) 406–411.
- [35] F. Habashi, *Principles of Extractive Metallurgy*, Volume 2, Gordon and Breach, New York, 1980.
- [36] J. Board, J.L. Cosman, T. Rantanen, S.P. Singh, V. Snieckus, *The Directed Ortho Metallation–Cross-Coupling Fusion: Development and Application in Synthesis*, Platin. Met. Rev. 57 (2013) 234–258.
- [37] M. Stradiotto, K.D. Hesp, R.J. Lundgren, *Zwitterionic Relatives of Cationic Platinum Group Metal Complexes: Applications in Stoichiometric and Catalytic Sigma-bond Activation*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 49 (2010) 494–512.
- [38] U. S. Geological Surveys, *Mineral Commodity Summaries 2013*, 120–121. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2013/mcs2013.pdf> (acedido em Agosto de 2015).
- [39] M. Saurat, S. Bringezu, *Platinum Group Metal Flows of Europe*, Part 1, J. Ind. Ecol. 12 (2008)

754–767.

- [40] K.H. Ek, G.M. Morrison, S. Rauch, *Environmental Routes for Platinum Group Elements to Biological Materials-a Review*, Sci. Total Environ. 334-335 (2004) 21–38.
- [41] J. Cui, L. Zhang, *Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: a Review*, J. Hazard. Mater. 158 (2008) 228–56.
- [42] S. Medici, M. Peana, V.M. Nurchi, J.I. Lachowicz, G. Crisponi, M.A. Zoroddu, *Noble Metals in Medicine: Latest Advances*, Coord. Chem. Rev. 284 (2015) 329–350.
- [43] F. Cooper, *Sintering and Additive Manufacturing: The New Paradigm for the Jewellery Manufacturer*, Johnson Matthey Technol. Rev. 59 (2015) 233–242.
- [44] J. Matthey, *Platinum Interim Review*, 2013. <http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/market-review-archive/platinum-2013-interim-review> (acedido em Agosto de 2015).
- [45] M. Balcerzak, *Methods for the Determination of Platinum Group Elements in Environmental and Biological Materials: A Review*, Crit. Rev. Anal. Chem. 41 (2011) 214–235.
- [46] C.L.S. Wiseman, F. Zereini, *Airborne Particulate Matter, Platinum Group Elements and Human Health: A Review of Recent Evidence*, Sci. Total Environ. 407 (2009) 2493–2500.
- [47] A.A. Mhaske, P.M. Dhadke, *Extraction Separation Studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in Toluene — a Possible Application to Recovery from Spent Catalysts*, Hydrometallurgy 61 (2001) 143–150.
- [48] M.K. Jha, J. Lee, M. Kim, J. Jeong, B.-S. Kim, V. Kumar, *Hydrometallurgical Recovery/Recycling of Platinum by the Leaching of Spent Catalysts: A Review*, Hydrometallurgy 133 (2013) 23–32.
- [49] P. Sun, M.-H. Lee, M.-S. Lee, *Separation of Rh(III) from the Mixed Chloride Solutions Containing Pt(IV) and Pd(II) by Extraction with Alamine336*, Bull. Korean Chem. Soc. 31 (2010) 1945–1950.
- [50] M. A. Barakat, M.H.H. Mahmoud, Y.S. Mahrous, *Recovery and Separation of Palladium from Spent Catalyst*, Appl. Catal. A Gen. 301 (2006) 182–186.
- [51] M. A. Barakat, M.H.H. Mahmoud, *Recovery of Platinum from Spent Catalyst*, Hydrometallurgy 72 (2004) 179–184.
- [52] M. Marafi, A. Stanislaus, *Spent Hydroprocessing Catalyst Management: A Review. Part II. Advances in Metal Recovery and Safe Disposal Methods*, Resour. Conserv. Recycl. 53 (2008) 1–26.
- [53] B. Singh, *Treatment of Spent Catalyst from the Nitrogenous Fertilizer Industry-A Review of the*

- Available Methods of Regeneration, Recovery and Disposal*, J. Hazard. Mater. 167 (2009) 24–37.
- [54] M. Marafi, A. Stanislaus, *Spent Catalyst Waste Management: A Review. Part I-Developments in Hydroprocessing Catalyst Waste Reduction and Use*, Resour. Conserv. Recycl. 52 (2008) 859–873.
- [55] R.S. Marinho, J.C. Afonso, J.W.S.D. da Cunha, *Recovery of Platinum from Spent Catalysts by Liquid-liquid Extraction in Chloride Medium*, J. Hazard. Mater. 179 (2010) 488–494.
- [56] C.N. Mpinga, J.J. Eksteen, C. Aldrich, L. Dyer, *Direct Leach Approaches to Platinum Group Metal (PGM) Ores and Concentrates: A Review*, Miner. Eng. 78 (2015) 93–113.
- [57] K. Ravindra, L. Bencs, R. Van Grieken, *Platinum Group Elements in the Environment and their Health Risk*, Sci. Total Environ. 318 (2004) 1–43.
- [58] D.J. Aberasturi, R. Pinedo, I.R. Larramendi, J.I.R. Larramendi, T. Rojo, *Recovery by Hydrometallurgical Extraction of the Platinum-group Metals from Car Catalytic Converters*, Miner. Eng. 24 (2011) 505–513.
- [59] S. Panpan, L. Manseung, *Recovery of Platinum from Spent Petroleum Catalysts by a Hydrometallurgical Method*, J. Korean Inst. Met. Mater. 51 (2013) 873–881.
- [60] E. Furimsky, *Spent Refinery Catalysts: Environment, Safety and Utilization*, Catal. Today. 30 (1996) 223–286.
- [61] K. Lillkung, J. Aromaa, O. Forsen, *Determination of Leaching Parameters for the Recovery of Platinum Group Metals from Secondary Materials*, Physicochem. Probl. Miner. Process. 49 (2013) 463–472.
- [62] M.K. Jha, D. Gupta, J. Lee, V. Kumar, J. Jeong, *Solvent Extraction of Platinum Using Amine Based Extractants in Different Solutions: A review* Hydrometallurgy 142 (2014) 60–69.
- [63] C.-Y. Peng, T.-H. Tsai, *Solvent Extraction of Palladium(II) from Acidic Chloride Solutions Using Tri-octyl/decyl Ammonium Chloride (Aliquat 336)*, Desalin. Water Treat. (2014) 52 1101-1121.
- [64] H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, *Synergistic Extraction of Rhodium(III) from Hydrochloric Acid Solution with Tri-n-octylamine and Sulfide-type Extractants*, Solvent Extr. Ion Exch. 33 (2015) 462–471.
- [65] M. Rajiv Gandhi, M. Yamada, Y. Kondo, A. Shibayama, F. Hamada, *Selective Extraction of Pd(II) Ions from Automotive Catalyst Residue in Cl⁻ Media by O-thiocarbamoyl-functionalized Thiocalix[n]arenes*, Hydrometallurgy 151 (2015) 133–140.

- [66] O. Ortet, A. Paiva, *Development of Tertiary Thioamide Derivatives to Recover Palladium (II) from Simulated Complex Chloride Solutions*, Hydrometallurgy 151 (2015) 33–41.
- [67] A.J. Aarts, H.O. Desseyn, M. A. Herman, *Palladium(II) Complexes with Primary Thioamides*, Transit. Met. Chem. 3 (1978) 144–146.
- [68] S.K. Hadjikakou, I.I. Ozturk, M.N. Xanthopoulou, P.C. Zachariadis, S. Zartilas, S. Karkabounas, N. Hadjiliadis, *Synthesis, Structural Characterization and Biological Study of New Organotin(IV), Silver(I) and Antimony(III) Complexes with Thioamides*, J. Inorg. Biochem. 102 (2008) 1007–1015.
- [69] S.P. Pathare, P.S. Chaudhari, K.G. Akamanchi, *Sulfated Tungstate: An Efficient Catalyst for Synthesis of Thioamides via Kindler Reaction*, Appl. Catal. A Gen. 425-426 (2012) 125–129.
- [70] R. Olsson, H.C. Hansen, C.-M. Andersson, *Microwave-assisted Solvent-free Parallel Synthesis of Thioamides*, Tetrahedron Lett. 41 (2000) 7947-7950.
- [71] M. Milen, P. Ábrányi-Balogh, A. Dancsó, G. Keglevich, *Microwave-assisted Synthesis of Thioamides with Elemental Sulfur*, J. Sulfur Chem. 33 (2012) 33–41.
- [72] M. Szostak, J. Aubé, *Synthesis and Rearrangement of a Bridged Thioamide*, Chem. Commun. (Camb). (2009) 7122–7124.
- [73] M. Nonoyama, K. Nakajima, M. Kita, *Cyclometallation of N,N-dimethyl-2-bromothiobenzamide and Some Related Thioamides with Palladium(0) and Palladium(II)*, Polyhedron. 14 (1995) 1035–1043.
- [74] U. Pathak, L.K. Pandey, S. Mathur, M.V.S. Suryanarayana, *Ketoximes to N-substituted Thioamides via PSCl₃ Mediated Beckmann Rearrangement*, Chem. Commun. (Camb). (2009) 5409–5411.
- [75] T. Ozturk, E. Ertas, O. Mert, *Use of Lawesson's Reagent in Organic Syntheses*, Chem. Rev. 107 (2007) 5210–78.
- [76] T. Nishio, H. Sekiguchi, *Thionation of w-Hydroxy Amides with Lawesson's Reagent: Synthesis of Thioenamides and Sulfur-containing Heterocycles*, Tetrahedron. 55 (1999) 5017–5026.
- [77] G.R. Willey, R.J. Baker, J. V. Haslop, M.P. Spry, M.G.B. Drew, *Coordination Studies of the Ligand Series RNH·CØ(CH₂)_nCØNHR where R = alkyl, aryl; Ø = O, S and n = 0,1,2. Part 6. Crystal Structures and Bonding Considerations of the Ligands MeNH·CO·CH₂·CO·NHMe (L¹), MeNH·CO·CH₂·CH₂·CO·NHMe (L⁴), MeNH·CS·CH₂·CS·NHMe (L⁵), and the Sn^{IV} Complexes SnBr₄L¹L¹, SnBr₄L²·2THF and SnBr₄L³·MeCN where L² = ⁱC₃H₇NH·CO·CH₂·CO·NHⁱC₃H₇ and L²*

- $= {}^iC_3H_7NHCSCH_2CSNH^iC_3H_7$, Polyhedron 17 (1998) 3291–3303.
- [78] A.P. Paiva, G.I. Carvalho, M.C. Costa, A.M.R. da Costa, C. Nogueira, *The Solvent Extraction Performance of N,N'-Dimethyl-N,N'-Dibutylmalonamide Towards Platinum and Palladium in Chloride Media*, Sep. Sci. Technol. 49 (2014) 966–973.
- [79] P. Malik, A.P. Paiva, *A Novel Solvent Extraction Route for the Mutual Separation of Platinum, Palladium, and Rhodium in Hydrochloric Acid Media*, Solvent Extr. Ion Exch. 28 (2010) 49–72.
- [80] M.C. Costa, A. Assunção, A.M.R. da Costa, C. Nogueira, A.P. Paiva, *Liquid-Liquid Extraction of Platinum from Chloride Media by N,N'-Dimethyl-N,N'-Dicyclohexyltetradecylmalonamide*, Solvent Extr. Ion Exch. 31 (2013) 12–23.
- [81] H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, *Highly Efficient Extraction of Rhodium(III) from Hydrochloric Acid Solution with Amide-Containing Tertiary Amine Compounds*, Solvent Extr. Ion Exch. 33 (2015) 407–417.
- [82] R. Ruhela, B.S. Tomar, A.K. Singh, R.C. Hubli, A.K. Suri, *Investigation of the Extraction Complexes of Palladium(II) with Novel Thiodiglycolamide and Dithiodiglycolamide Ligands by EXAFS and Computational Methods*, Dalton Trans. 42 (2013) 7085–7091.
- [83] R. Ruhela, B.S. Tomar, J.N. Sharma, T.K. Seshagiri, V.C. Adya, R.C. Hubli, A.K. Suri, *Studies on the Separation and Recovery of Palladium from Simulated High Level Liquid Waste (SHLW) Solution with Novel Extractant N,N,N',N'-tetra (2-ethylhexyl) Dithiodiglycolamide DTDGA*, Sep. Sci. Technol. 48 (2013) 1049–1055.
- [84] R. Ruhela, J.N. Sharma, B.S. Tomar, R.C. Hubli, A. K. Suri, *Extractive Spectrophotometric Determination of Palladium with N,N,N',N'-tetra(2-ethylhexyl)-thiodiglycolamide T(2EH)TDGA*, Talanta 85 (2011) 1217–1220.
- [85] W.L.F. Armarego, C.L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th ed., Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 2003.
- [86] Informação sobre a coluna do GC-MS, <http://www.applegate.co.uk/b2b-products-services/1d2f5fe0851c11e4afbe005056822514.html> (Acedido em Setembro de 2015).
- [87] Informação sobre o catalisador OleMax 302, (n.d.). www.catalysts.clariant.com (Acedido em Janeiro de 2016).
- [88] REPSOL POLÍMEROS Lda, Folha de Dados de Segurança, do catalisador OleMax 302, fornecida pela Repsol Polímeros, SA, 2006.

- [89] O. Ortet, *Extração Líquido-Líquido de Iões Metálicos de Soluções Aquosas Cloretadas por Derivados de Ditiomalonamida N,N'-Tetrassubstituídos*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, **2009**.
- [90] J.L. Figueira, A.P. Paiva, *Solvent Extraction of Iron(III) from Chloride Media by N -Methyl- N-alkyloctanamide Derivatives*, Sep. Sci. Technol. 44 (**2009**) 2928–2941.
- [91] K. Jensen, P.H. Nielsen, *Infrared Spectra of Thioamides and Selenoamides*, Acta Chem. Scand. 20 (**1966**) 597–629.
- [92] H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku, K. Tamura, *Extraction of Platinum(IV) in Hydrochloric Acid Solution Using Diglycolamide and Thiodiglycolamide*, Solvent Extr. Res. Dev. 13 (**2006**) 101–106.
- [93] J.A.M. Simões, M.A.R. Botas Castanho, I. Lampreia, F. Santos, C. Nieto de Castro, M.F. Norberto, M.T. Pamplona, L. Mira, M.M. Meireles, *Guia do Laboratório de Química e Bioquímica*, 2^a ed., LIDEL, Lisboa, **2008**.
- [94] L.C. Ribeiro, M.S. Santos, A.P. Paiva, *Apparent Molar Volumes of N,N – Disubstituted Monoamides : A Convenient Tool to Interpret Iron (III) Extraction Profiles from Hydrochloric Acid Solutions*, Solvent Extr. Ion Exch. 31 (**2013**) 281–296.
- [95] S.L. Oswal, S.P. Ijardar, *Studies of Partial Molar Volumes of Alkylamine in Non-electrolyte Solvents. V - Alkylamines in Toluene 303.15K*, Indian J. Chem. 48A (**2009**) 930–939.
- [96] F.X. Webster, R.M. Silverstein, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1998**.
- [97] H.O. Desseyn, W.A. Herrebout, K. Clou, *Vibrational Characterization of the Tertiary Amide and Thioamide Group*, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 59 (**2003**) 835–849.
- [98] R. Venkataraghavan, C.R. Rao, *The C=S Stretching Frequency and the “-N-C=S Bands” in the Infrared*, Spectrochim. Acta. 18 (**1962**) 541–547.
- [99] S. V. Ley, A.G. Leach, R.I. Storer, *A Polymer-supported Thionating Reagent*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. (**2001**) 358–361.
- [100] E. Spinner, *The Vibration Spectra and Structures of the Hydrochlorides of Urea, Thiourea and Acetamide. The Basic Properties of Amides and Thioamides*, Spectrochim. Acta. 15 (**1959**) 95–109.
- [101] S.A. Richards, J.C. Hollerton, *Essential Practical NMR for Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, 78–82, **2011**.

- [102] J.Á. Bisceglia, M. Cruz Mollo, L.R. Orelli, *E/Z Equilibrium in Tertiary Amides – Part 3: N-acyl-N'-arylhexahydro-1,3-diazepines*, J. Mol. Struct. 1026 (2012) 65–70.
- [103] R. Quintanilla-Licea, J.F. Colunga-Valladares, A. Caballero-Quintero, C. Rodríguez-Padilla, R. Tamez-Guerra, R. Gómez-Flores, N. Waksman, *NMR Detection of Isomers Arising from Restricted Rotation of the C-N Amide Bond of N-formyl-o-toluidine and N,N'-bis-formyl-o-tolidine*, Molecules 7 (2002) 662–673.
- [104] J.Á. Bisceglia, M.C. Mollo, L.R. Orelli, *E/Z equilibrium in tertiary amides. Part 2: N-acyl-N'-arylhexahydropyrimidines*, J. Mol. Struct. 966 (2010) 79–84.
- [105] A.H. Lewin, *Restricted Rotation In Amides IV. Resonance Assignments In Tertiary Amides and Thioamides Utilizing NMR Shift Reagents*, Tetrahedron Lett. (1971) 3583–3586.
- [106] A.H. Lewin, M. Frucht, K.V.J. Chen, E. Benedetti, B. Di Blasio, *Restricted Rotation in Amides—VI*, Tetrahedron 31 (1975) 207–215.
- [107] A.P. Paiva, M.E. Martins, O. Ortet, *Palladium(II) Recovery from Hydrochloric Acid Solutions by N,N'-Dimethyl-N,N'-Dibutylthiodiglycolamide*, Metals 5 (2015) 2303–2315.
- [108] O. Ortet, M.S.C.S. Santos, A.P. Paiva, *Palladium(II) Extraction from Concentrated Chloride Media – Reactions Involving Thioamide Derivatives*, Sep. Sci. Technol. 51 (2016) 1461–1471.
- [109] J. Traeger, J. König, A. Städtke, H.-J. Holdt, *Development of a Solvent Extraction System with 1,2-Bis(2-methoxyethylthio)benzene for the Selective Separation of Palladium(II) from Secondary Raw Materials*, Hydrometallurgy 127–128 (2012) 30–38.
- [110] S.L. Oswal, J.S. Desai, S.P. Ijardar, D.M. Jain, *Studies of Partial Molar Volumes of Alkylamine in non-electrolyte Solvents II. Alkylamines in Chloroalkanes at 303.15 and 313.15K*, J. Mol. Liq. 144 (2009) 108–114.
- [111] S.L. Oswal, S.P. Ijardar, *Studies of Partial Molar Volumes of Alkylamines in non-electrolyte Solvents. IV. Alkyl Amines in Cyclic Ethers at 303.15K*, J. Solution Chem. 38 (2009) 321–344.
- [112] A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, *Physical Properties and Methods of Purification*, Vol. II, Organic Solvents, New York, 1986.
- [113] J.C. Cobos, I. Garcia, C. Casanova, A.H. Roux, G. Roux-Desgranges, J.-P.E. Grolier, *Excess Heat Capacities of 1-Butanol + Toluene from 298 to 368K*, Fluid Phase Equilib. 69 (1991) 223–233.
- [114] M.S.C.S. Santos, E.F.G. Barbosa, *Adsorption of Et₃N and Bu₃N from Toluene onto AgI in the Very Dilute Region : Surface Models and Cross-Sectional Areas*, J. Phys. Chem. B. 102 (1998) 6040–

6048.

- [115] A.P. Paiva, M.S. Santos, *Iron(III) Extraction from Chloride Media by N,N'-tetrasubstituted malonamides: An Interfacial Study*, J. Colloid Interface Sci. 413 (2014) 78–85.
- [116] H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku, *Palladium extraction with N,N,N',N'-tetra-n-octylthiodiglycolamide*, Miner. Eng. 21 (2008) 483–488.
- [117] R. Ruhela, J.N. Sharma, B.S. Tomar, M.S. Murali, R.C. Hubli, A. K. Suri, *Dithiodiglycolamide: Novel Ligand with Highest Selectivity and Extractability for Palladium*, Tetrahedron Lett. 52 (2011) 3929–3932.
- [118] R. Ruhela, J.N. Sharma, B.S. Tomar, V.C. Adya, T.K. Sheshgiri, R.C. Hubli, A.K. Suri, *N,N,N',N'-Tetra(2-Ethylhexyl) Thiodiglycolamide T(2EH)TDGA: A Promising Ligand for Separation and Recovery of Palladium from High Level Liquid Waste (HLLW) Solutions*, Sep. Sci. Technol. 46 (2011) 965–971.
- [119] M. Évora Martins, *Extração Líquido-Líquido de Metais Preciosos de Soluções Cloretadas Ácidas por um Novo Derivado de Tiodiglicolamida*, Relatório de Projeto Tecnológico, Licenciatura em Química Tecnológica, DQB-FCUL, 2015.
- [120] V. V. Belova, T.I. Jidkova, S.A. Vasilevich, A.I. Kholkin, *Influence of the Amine Nature on the Composition of Palladium Complexes in Solvent Extraction Systems*, Solvent Extr. Ion Exch. 15 (1997) 1023–1042.
- [121] H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities*, J. Org. Chem. 62 (1997) 7512–7515.
- [122] R.M. Silverstein, F.X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998 211–212.
- [123] P. L. Goggin, M. Janos, *Vibrational Spectra of Square-planar Tetrahalogeno-gold(III), -Palladium-(II), and -Platinum (II) Anions in Solution*, J. Chem. Soc. Dalt. Trans. (1974) 1479–1483.
- [124] G.C. Pellacani, *Palladium(II) Complexes with Dithiomalonamide and N,N'-Diphenyldithiomalonamide*, Can. J. Chem. 52 (1974) 3454–3458.
- [125] M. Domínguez, E. Anticó, L. Beyer, A. Aguirre, S. García-Granda, V. Salvadó, *Liquid-liquid Extraction of Palladium(II) and Gold(III) with N- benzoyl-N',N'-diethylthiourea and the Synthesis of a Palladium Benzoylthiourea Complex*, Polyhedron 21 (2002) 1429–1437.

- [126] A.F. Chiffee, J. Evans, W. Levason, M. Webster, *Synthesis and Spectroscopic Studies of Palladium and Platinum Complexes of Methylene-backboned Dithio-, Diseleno- and Ditelluro-ether Ligands, RECH₂ER (R = Me or Ph; E = S, Se or Te)*, J. Chem. Soc. Dalt. Trans. **(1994)** 2835-2840.
- [127] N. Trendafilova, I. Georgieva, G. Bauer, S. Varbanov, N. Dodoff, *IR and Raman Study of Pt(II) and Pd(II) Complexes of Amino Substituted Phosphine Oxides Normal Coordinate Analysis*, Spectrochim. Acta Part A. 53 **(1997)** 819–828.
- [128] P.L. Goggin, J. Mink, *Palladium(I) Carbonyl Halide Complexes*, J. Chem. Soc. Dalt. Trans. **(1974)** 534-540.
- [129] Y. Suffren, F.-G. Rollet, C. Reber, *Raman Spectroscopy of Transition Metal Complexes: Molecular Vibrational Frequencies, Phase Transitions, Isomers, and Electronic Structures*, Comments Inorg. Chem. 32 **(2011)** 246–276.
- [130] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds*, 3rd ed., Springer, Berlin, **2000**.

6. ANEXOS

ANEXO A - Síntese e caracterização dos compostos

Espetros da MPHTA

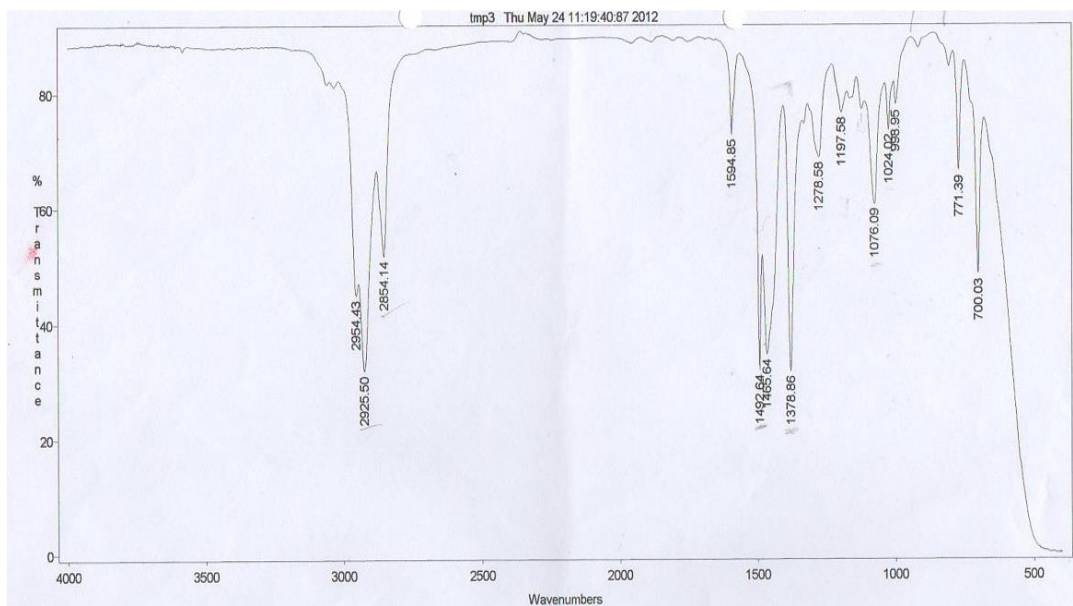


Figura A1: Espetro de FTIR.

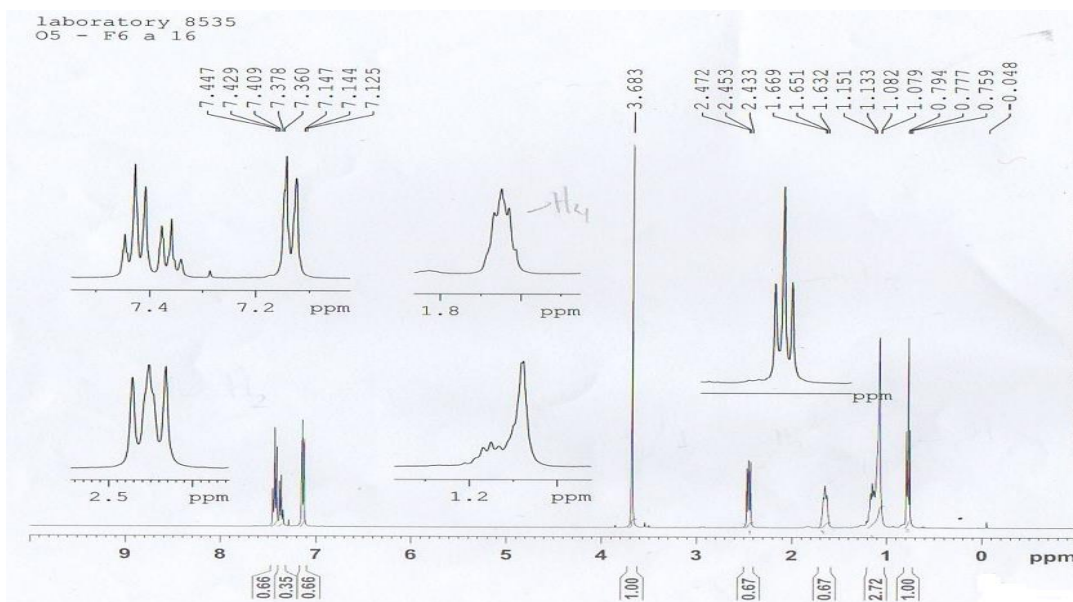


Figura A2: Espetro de ¹H RMN.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

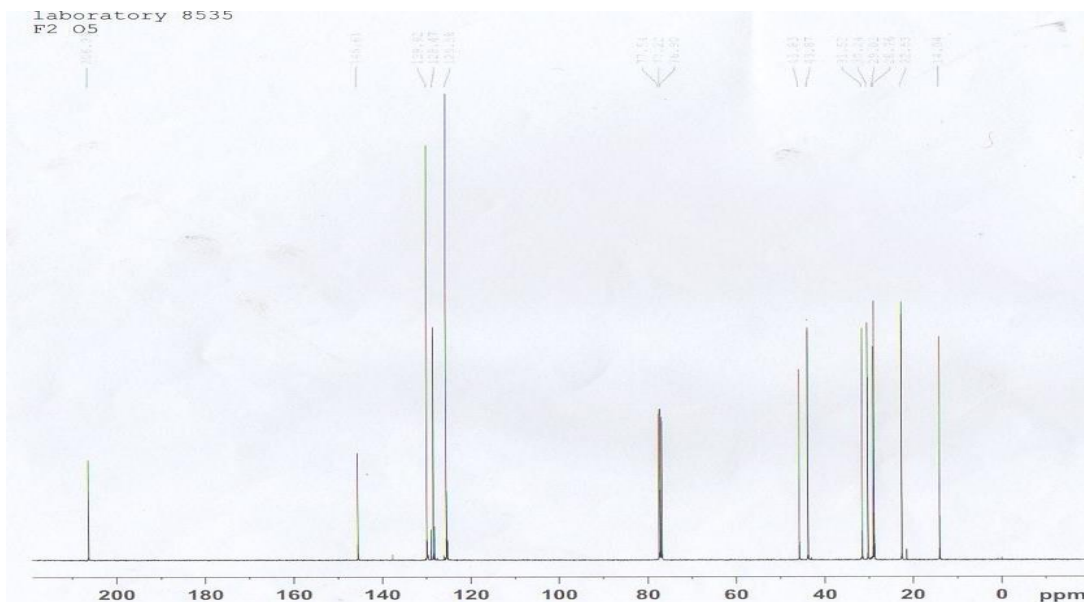


Figura A3: Espetro de ^{13}C RMN.

Tabela A1: Atribuição dos picos nos espectros de ^1H e ^{13}C RMN para a MPHTA.

MPHTA	^1H RMN, δ (ppm)	^{13}C RMN, δ (ppm)
	0,79 (3H, t) (a) 1,08-1,15 (8H, m) (b-e) 1,65 (2H, quin) (f) 2,45 (2H,t) (g) 3,68 (3H, s) (i) 7,14 (1H, d) (m) 7,36-7,45 (4H, m) (j, k)	14,04 (1C) (a) 22,53 (1C) (b) 28,76-31,53 (4C) (c-f) 43,87 (1C) (g) 45,83 (1C) (i) 125,58-129,92 (5C) (j,k) 145,61 (1C) (l) 206,39 (1C) (h)

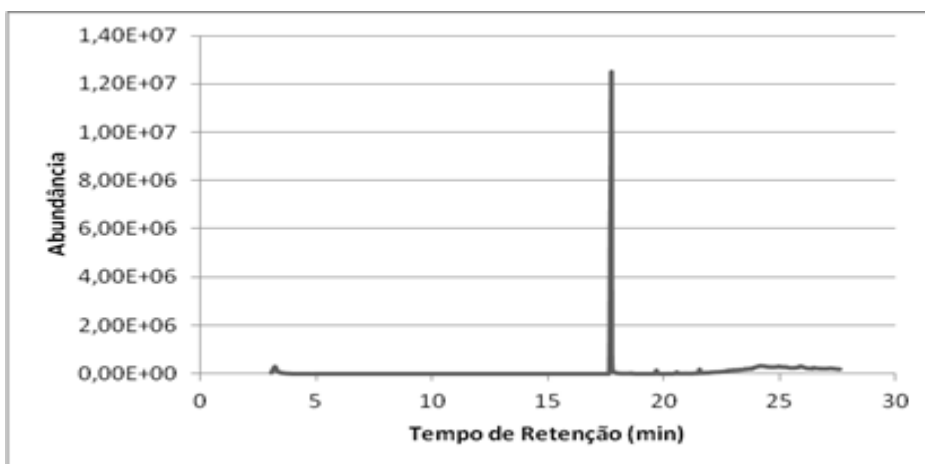


Figura A4: Cromatograma.

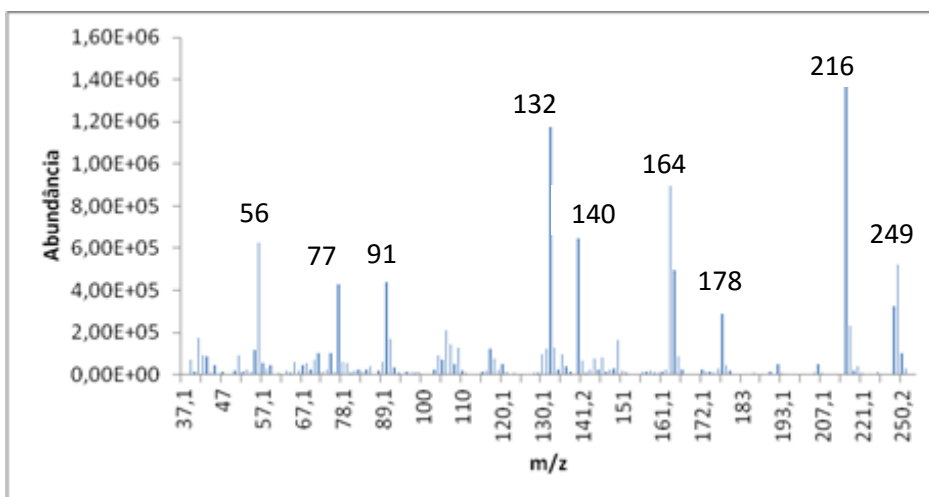


Figura A5: Espectro de massa.

Apresentação dos mecanismos de fragmentação correspondentes aos picos mais intensos

Dando maior ênfase aos picos mais intensos no espectro de massa, tendo em conta os iões fragmento identificados, a seguir apresentam-se os mecanismos possíveis para a obtenção dos respetivos iões fragmento.

O pico base do espectro é o fragmento de razão m/z 216, que poderá corresponder à perda de 33 unidades de massa do íon molecular. Tendo em consideração o equilíbrio tioceto-enólico[130], propõe-se o seguinte mecanismo:

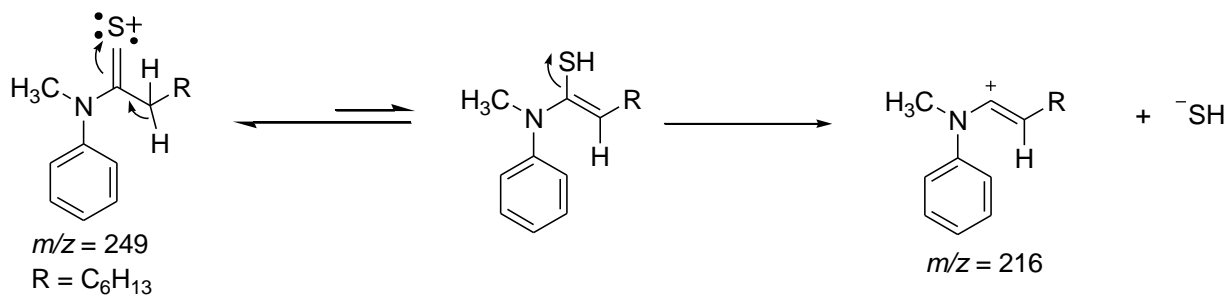


Figura A6: Mecanismo de fragmentação para justificar o pico base do espectro de massa da MPHTA.

Devido a um rearranjo de McLafferty é possível propor a seguinte fragmentação[130]:

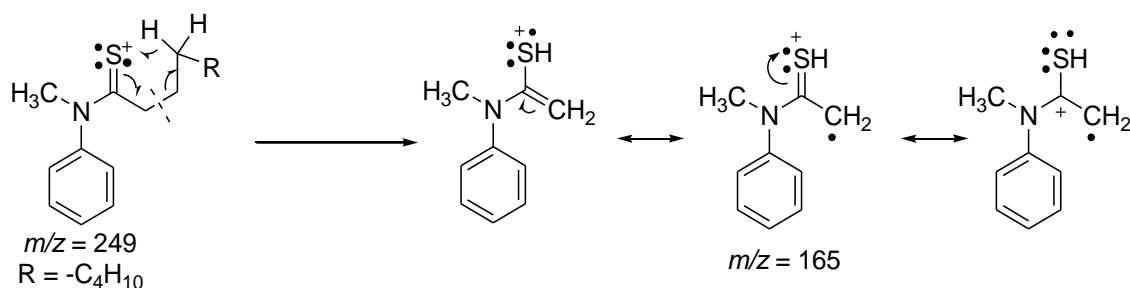


Figura A7: Fragmento resultante do rearranjo de McLafferty.

Verifica-se também um sinal m/z 132, que poderá corresponder ao fragmento resultante do rearranjo de McLafferty (m/z 165), perdendo 33 unidades de massa com base no seguinte mecanismo de fragmentação:

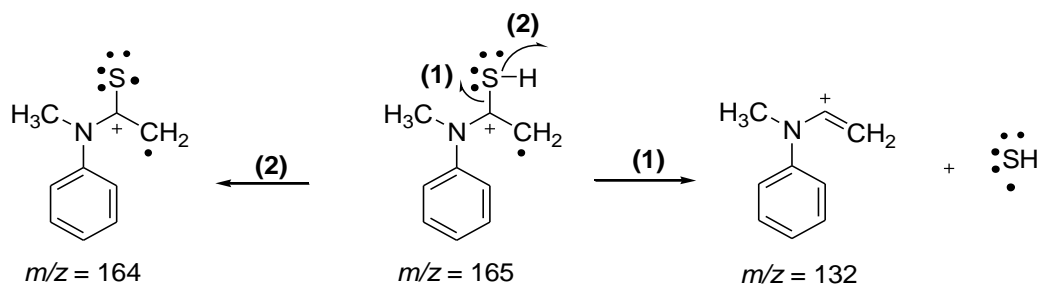


Figura A8: Fragmento resultante do fragmento $m/z = 165$, após perda de 33 unidades de massa.

Espetros da MCHTA

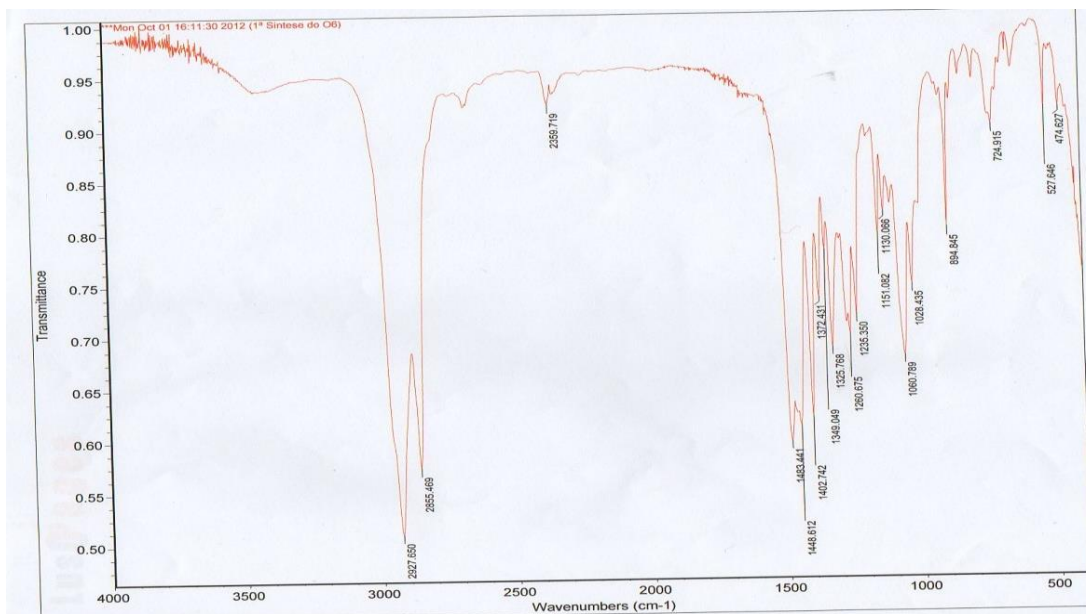


Figura A9: Espetro de FTIR.

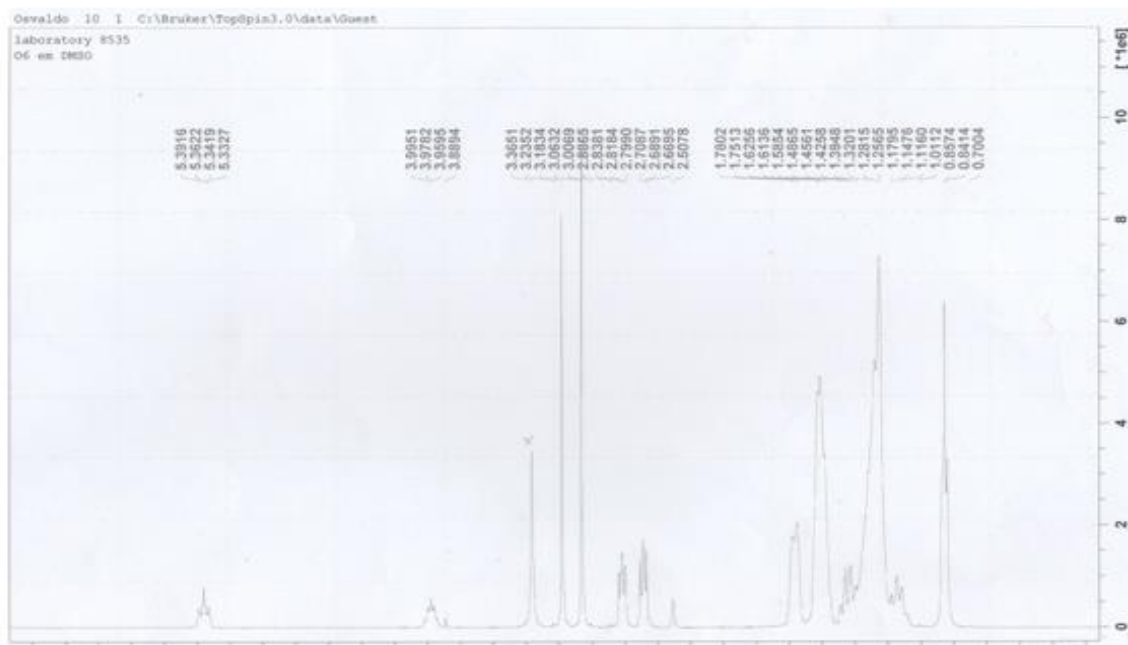


Figura A10: Espetro de ¹H RMN.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

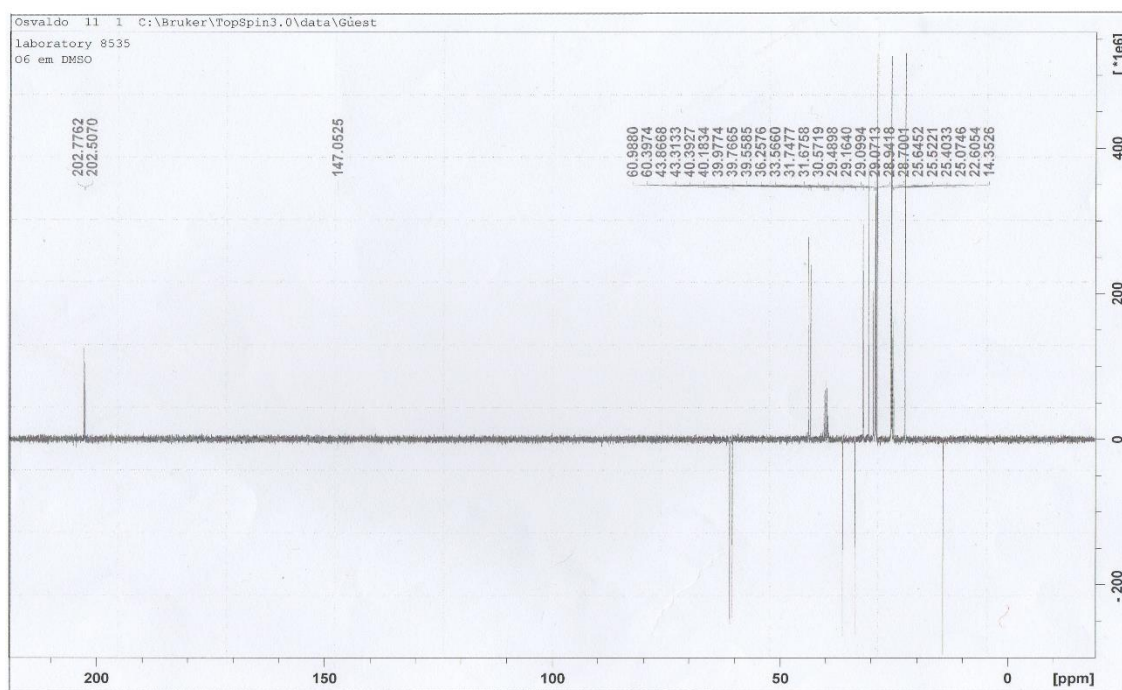


Figura A11: Espectro de ^{13}C APT RMN.

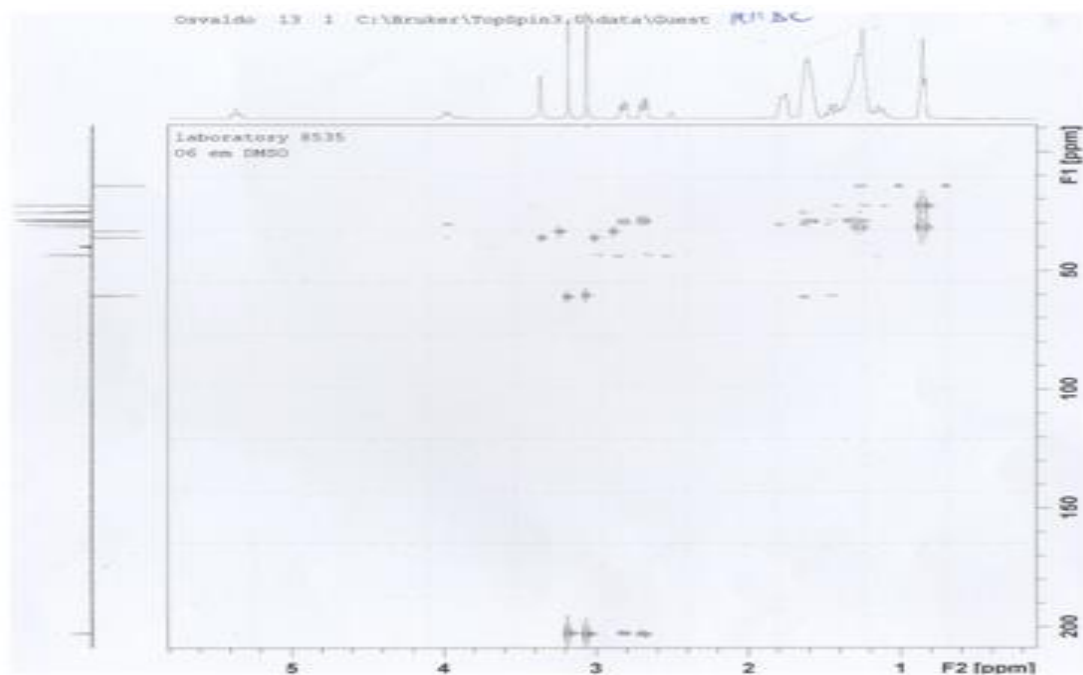


Figura A12: Espectro HMBC.

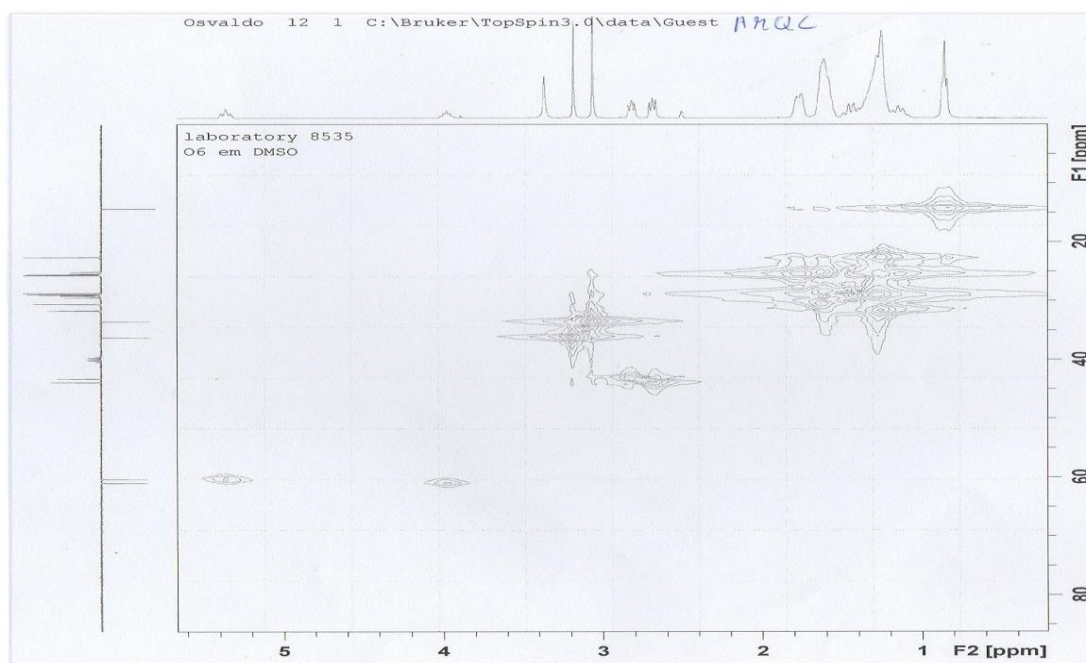


Figura A13: Espectro HMQC.

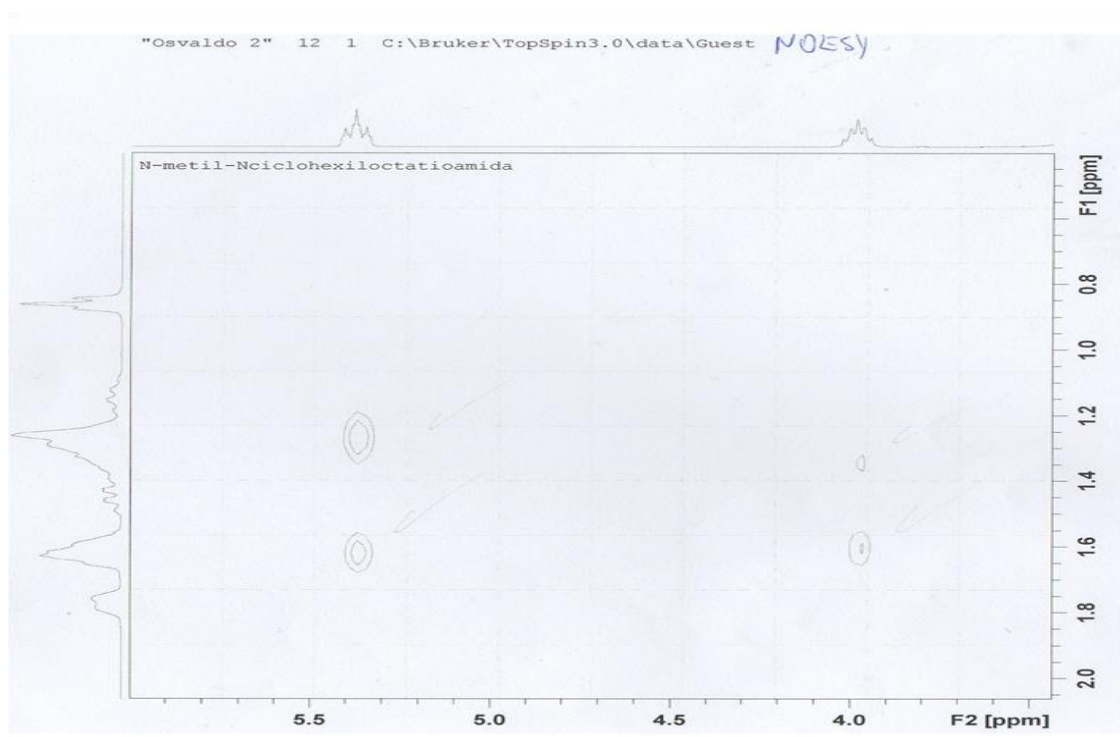


Figura A14: Espectro NOESY, ampliação da área dos prótons mais desblindados.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

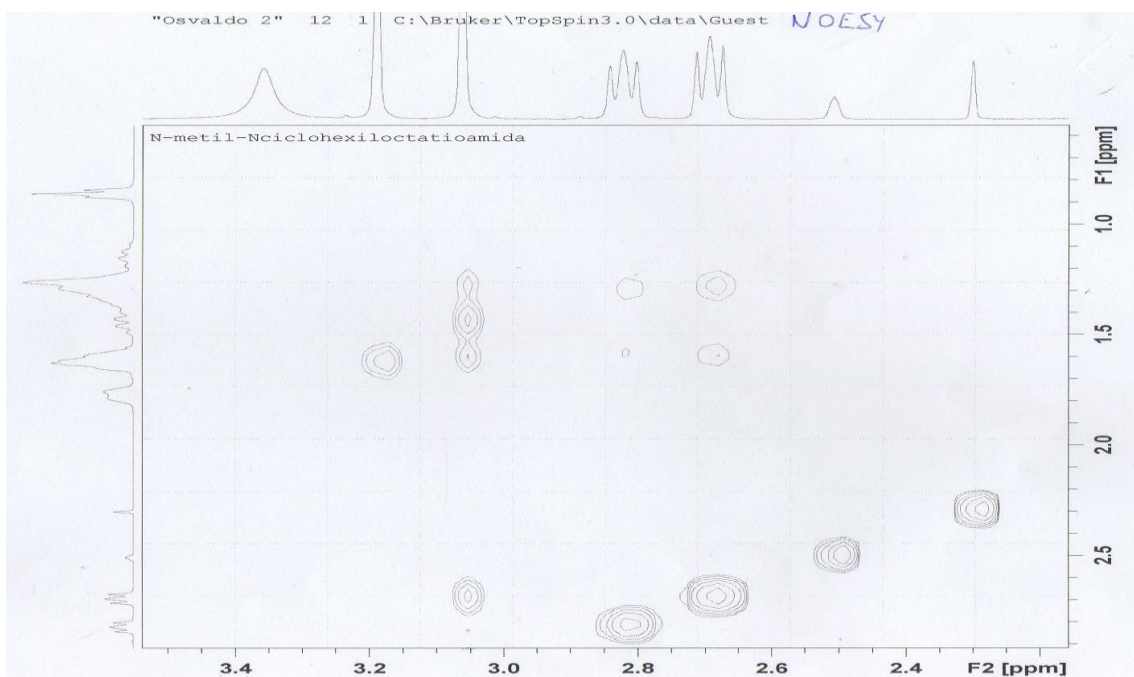


Figura A15: Espectro NOESY, ampliação da área dos prótons menos desblindados.

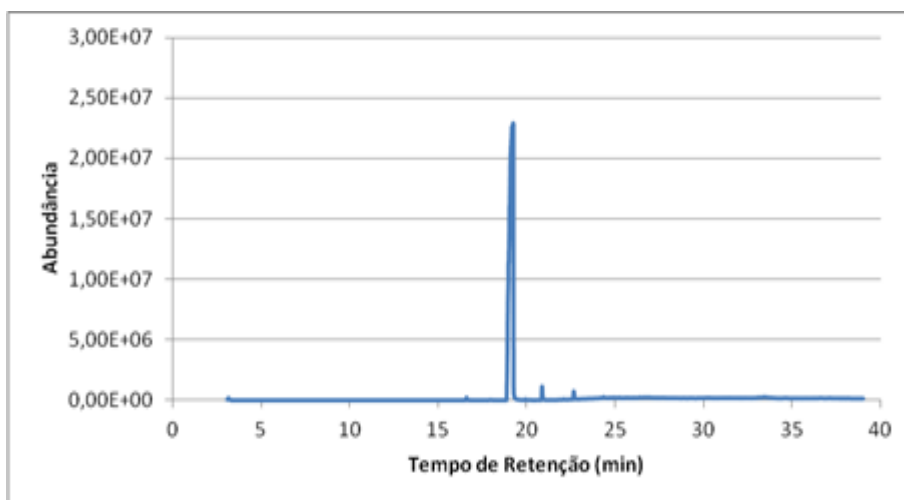


Figura A16: Cromatograma.

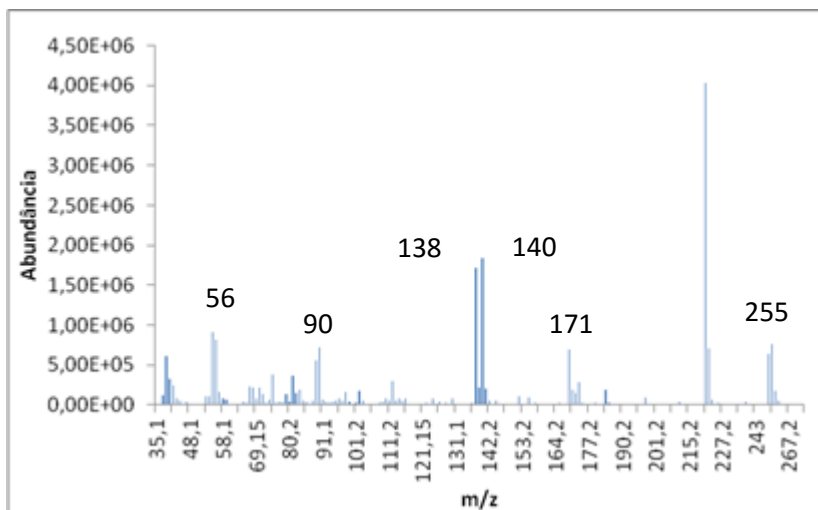


Figura A17: Espectro de Massa.

Tabela A2: Atribuição dos picos nos espectros de ^1H e ^{13}C RMN.

Estruturas Conformacionais	^1H RMN, δ (ppm)	^{13}C RMN, δ (ppm)
	<p>0,85 (m) (a)</p> <p>1,15-1,80 (m) (b-f)</p> <p>1,25-1,60 (m) (a', b', d'-f')</p> <p>2,69(syn); 2,8(anti) (quin) (g)</p> <p>3,06(syn); 3,18(anti) (s) (i)</p> <p>5,36(syn); 3,98(anti) (m) (c')</p>	<p>14,35 (a)</p> <p>22,60 (b)</p> <p>29,07-31,05 (c-e)</p> <p>22,63-31,75 (a', b', d'-f')</p> <p>30,59 (f)</p> <p>33,57(syn); 36,28(anti) (i)</p> <p>43,87(syn); 43,31(anti) (g)</p> <p>60,40(syn); 60,98(anti) (c')</p> <p>202,78(syn); 202,5(anti) (h)</p>

Apresentação dos mecanismos de fragmentação correspondentes aos picos mais intensos

O pico base do espectro corresponde ao fragmento de razão m/z 222, o que poderá corresponder à perda de 33 unidades de massa do ião molecular. Tendo em consideração o equilíbrio tioceto-enólico[130], propõe-se o seguinte mecanismo (**figura A18**):

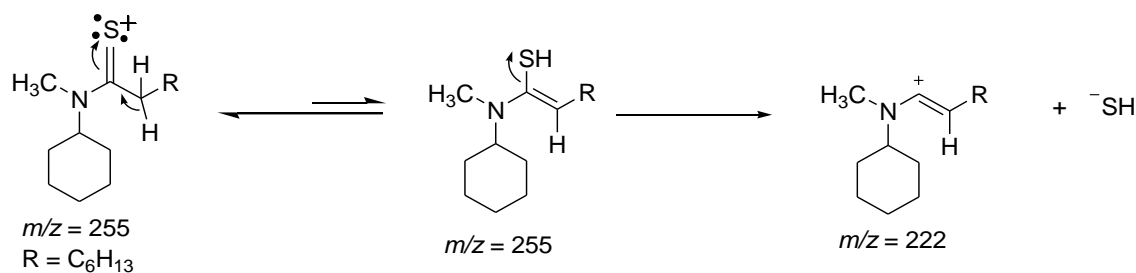


Figura A18: Mecanismo de fragmentação para justificar o pico base do espectro de massa da MCHTA ($m/z=222$).

O fragmento de razão m/z 255 corresponde à perda de uma unidade de massa do ião molecular, tendo em conta o mecanismo apresentado na **figura A19**:

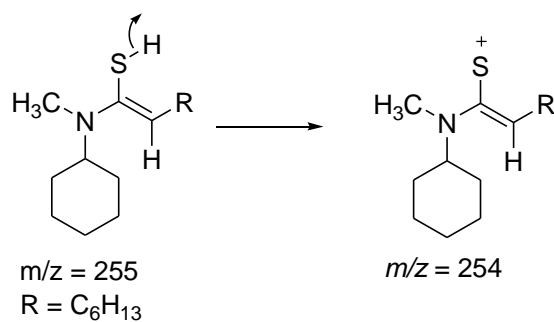


Figura A19: Mecanismo da perda de uma unidade de massa do ião molecular.

Devido à provável ocorrência do rearranjo de *McLafferty* é possível propor a seguinte fragmentação[130]:

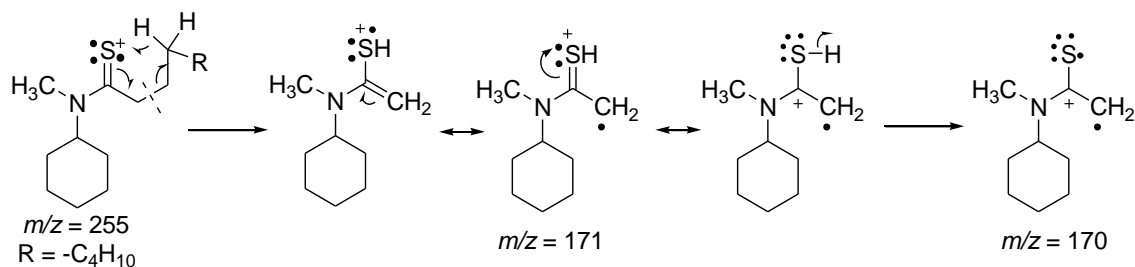


Figura A20: Mecanismo de fragmentação, rearranjo de McLafferty.

O fragmento de razão m/z 170 perde 32 unidades de massa, que poderão corresponder ao átomo de enxofre, originando o fragmento m/z 138; este, por conseguinte, origina o fragmento m/z 55, correspondente à perda do anel de ciclohexilo, **figura A21**:

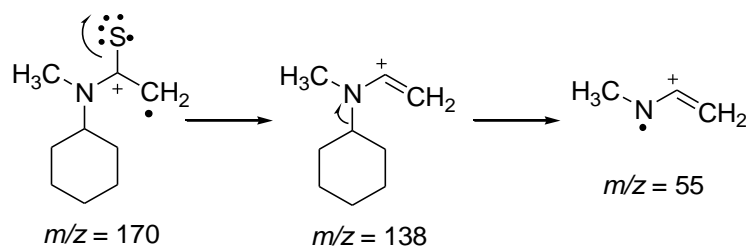


Figura A21: Mecanismo de fragmentação para justificar alguns picos menos intensos.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Espetros da DMDPHTDGDTA

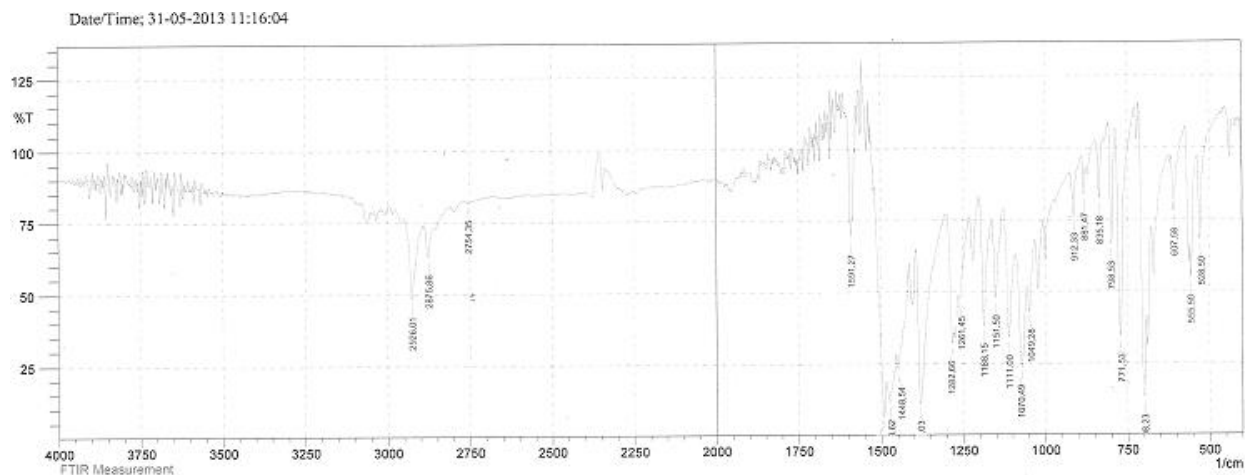


Figura A22: Espetro FTIR.

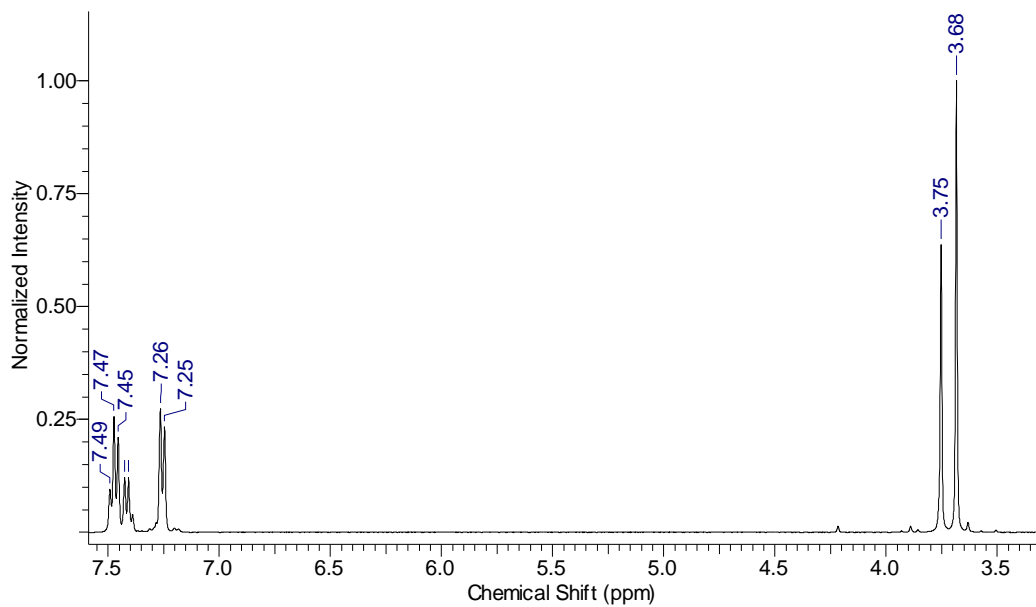


Figura A23: Espetro de ^1H RMN.

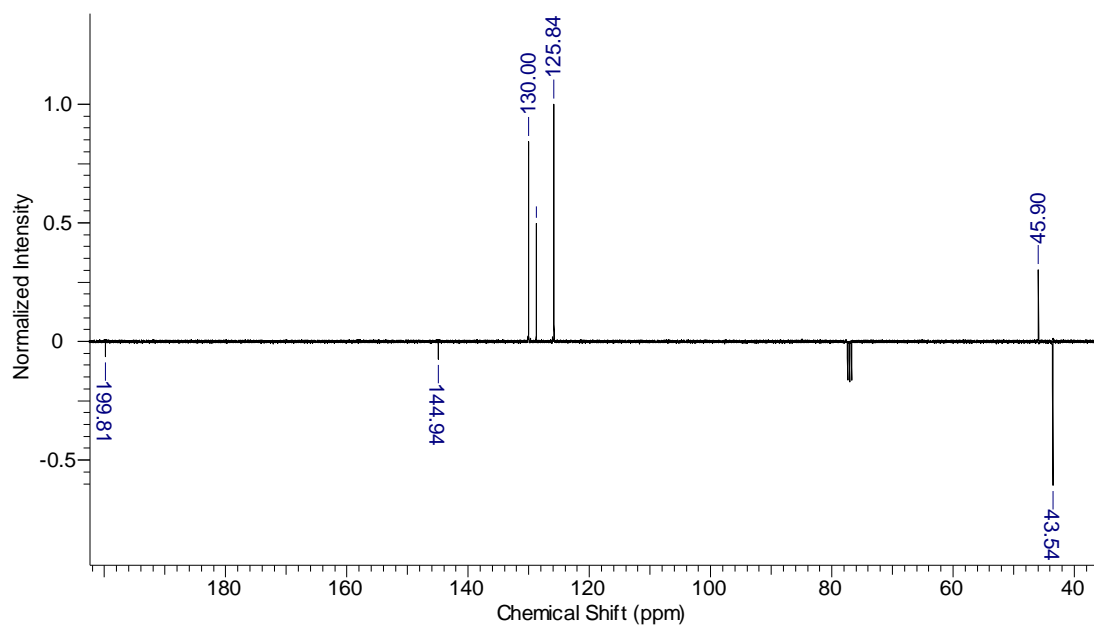


Figura A24: Espectro de ^{13}C RMN.

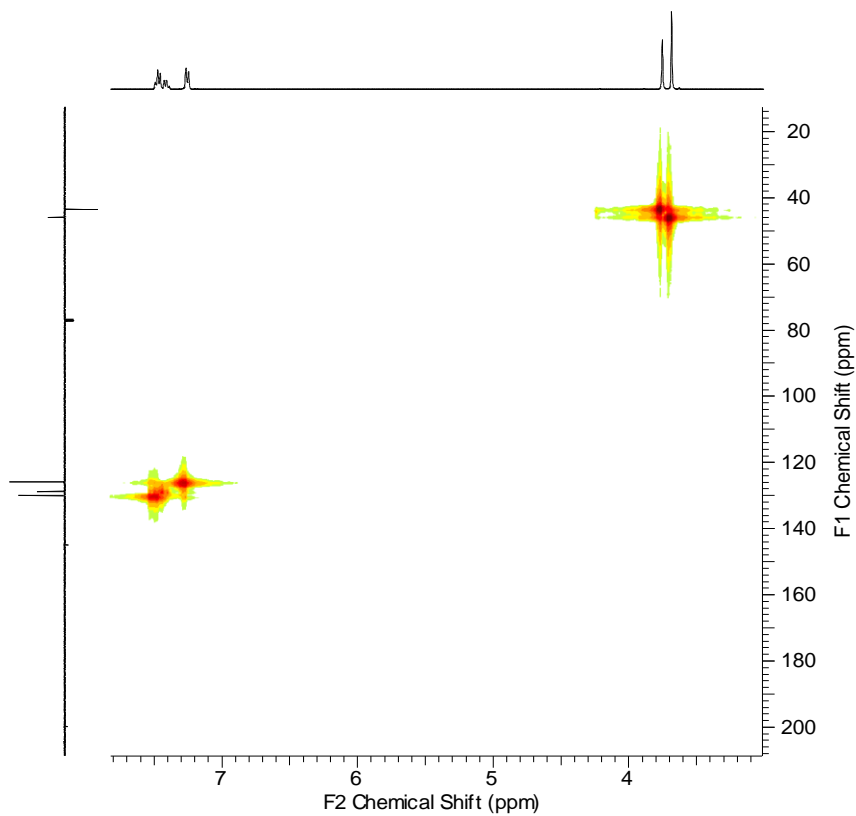


Figura A25: Espectro HMQC.

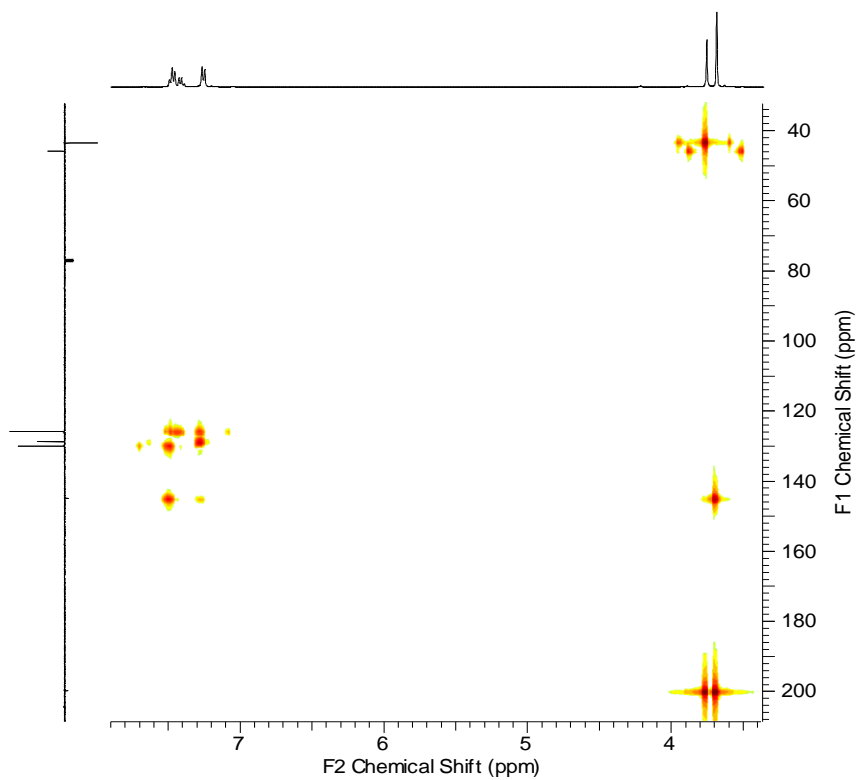


Figura A26: Espectro HMBC.

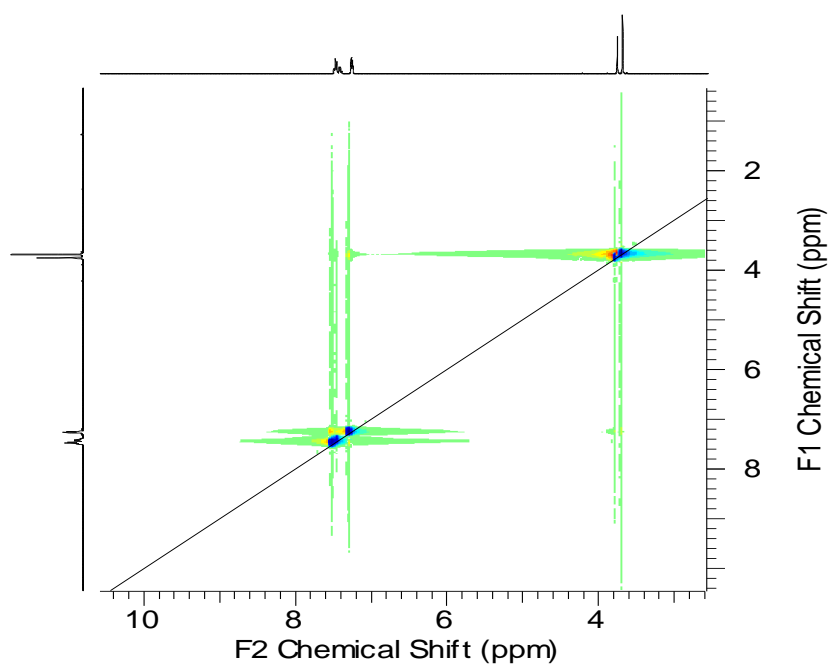


Figura A27: Espectro NOESY.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Espetros da DMDCHTDGDTA

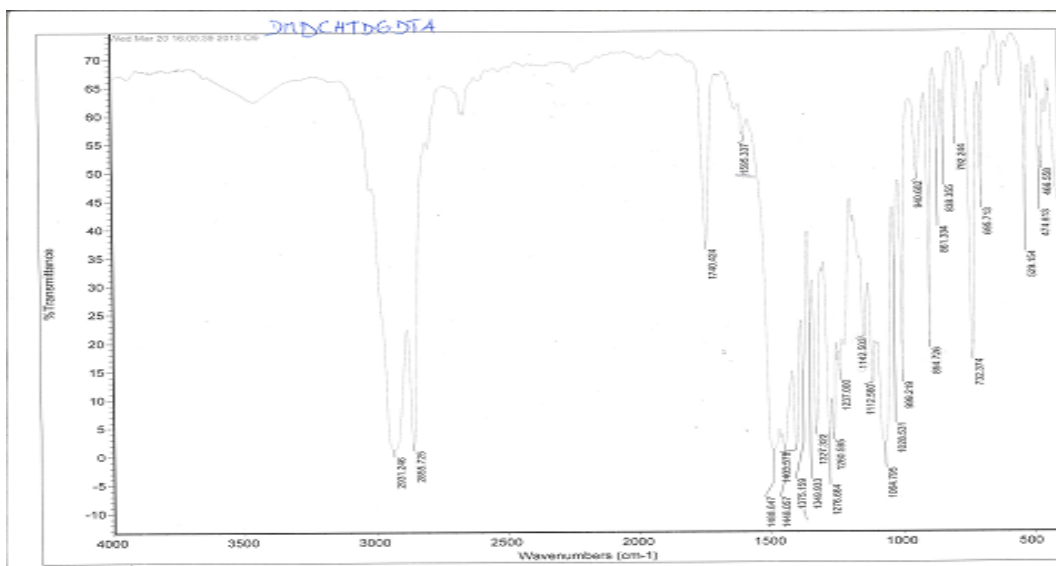


Figura A28: Espetro FTIR.

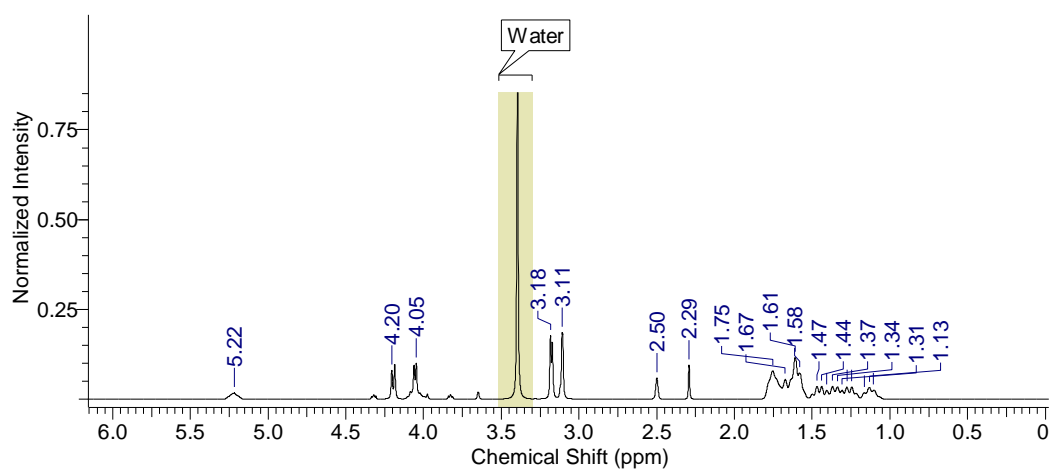


Figura A29: Espetro ¹H RMN.

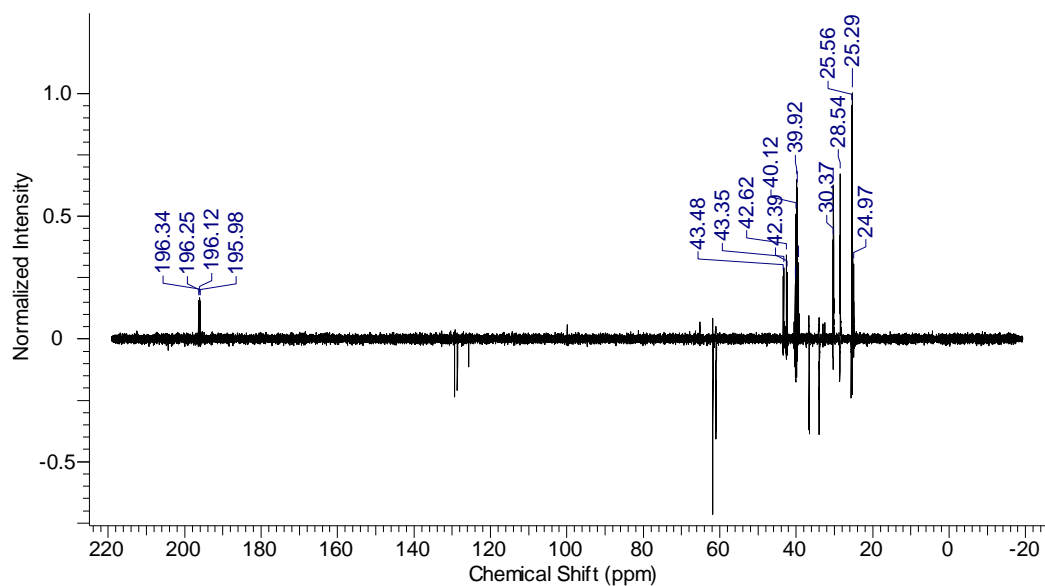
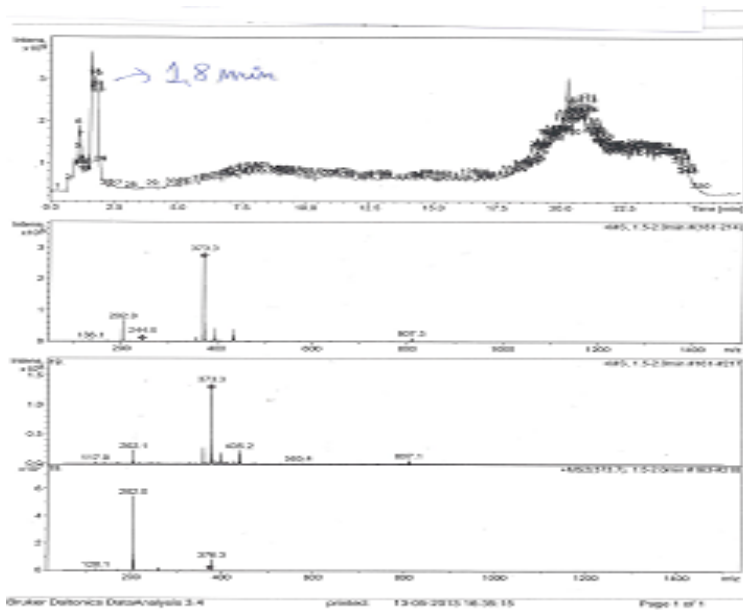


Figura A30: Espectro ^{13}C RMN.



Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

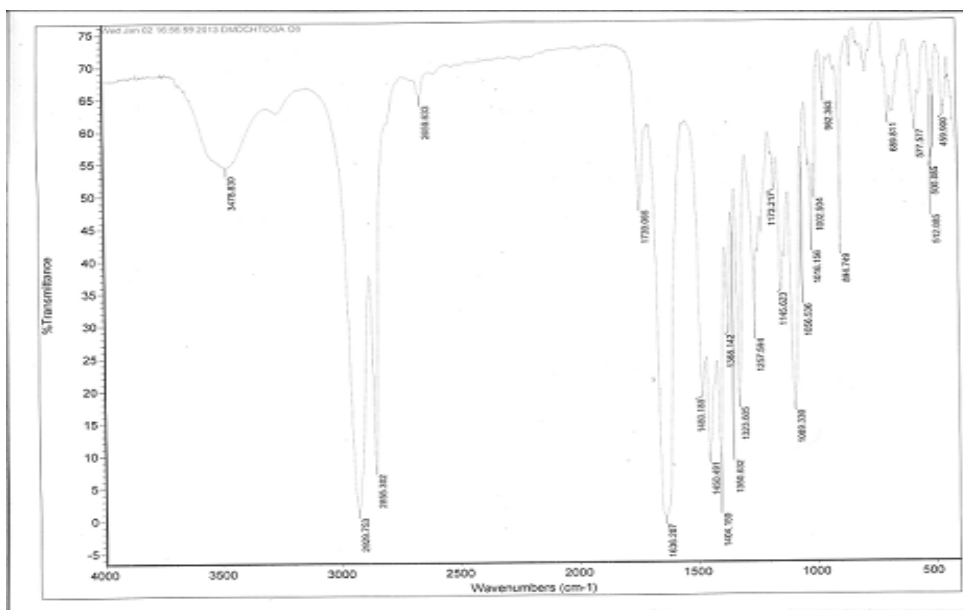


Figura A32: FTIR da DMDCHTDGA inicial.

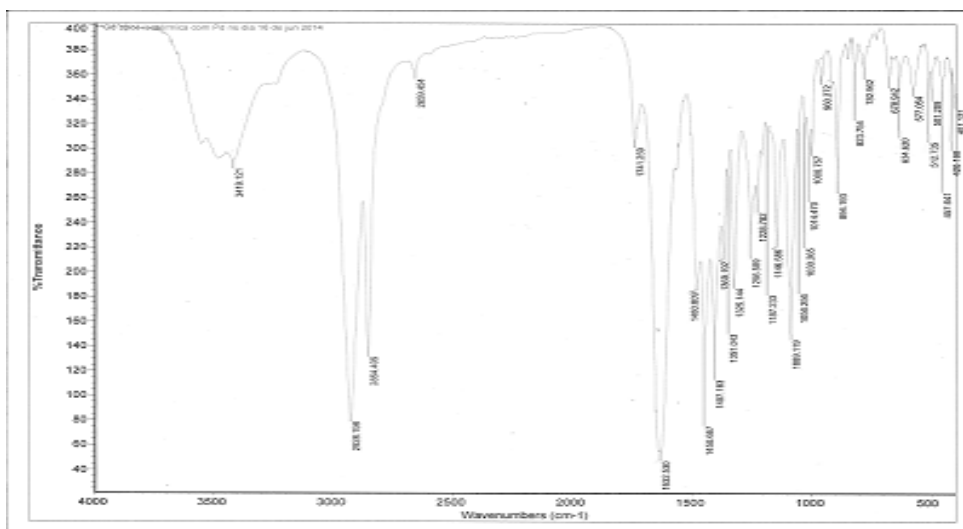


Figura A33: FTIR da DMDCHTDGA carregada com Pd(II) após isotérmica.

ANEXO B - Estudos de extração/reextração

Derivados de *N,N,N',N'*-tetraalquilditionamida

Tabela B1 - Percentagens de extração de 100mgL^{-1} de Ag(I) e Pt(IV) em diferentes concentrações de HCl pela DMDPHDTMA (0,03M em 1,2-DCE), e respectivas percentagens de reextração, utilizando como fase aquosa para a reextração de Ag(I) uma solução estabilizada de tiosulfato de sódio; para a Pt(IV) testaram-se diferentes reagentes de reextração (A/O=1, temperatura ambiente 900-1100 rpm, 30min).

[HCl] (M)	Ag(I)		Pt(IV)	
	%E	%REE	%E	%REE
3,0	98,7	57,8	-----	-----
4,0	94,9	99,5	45,4	5,1 (1,0M HCl) ^(*)
5,0	88,0	98,7	65,8	30,9 (tiosulfato de sódio) ^(*)
6,0	77,6	99,7	84,4	2,4 (1,0M HCl) ^(*)
7,0	67,9	99,5	84,3	2,5 (H ₂ O) ^(*)
8,0	61,6	98,5	83,5	18,6 (tiosulfato de sódio) ^(*)

(O desvio padrão associado às %E e %REE é de $\pm 3\%$). ----- Não estudado

^(*)Agentes de reextração testados.

Tabela B2 - Percentagens de extração de 100mgL^{-1} de Ag(I) e Pt(IV) em diferentes concentrações de HCl pela DMDCHDTMA (0,03M em 1,2-DCE), e respectivas percentagens de reextração, utilizando como fase aquosa para a reextração de Ag(I) uma solução estabilizada de tiosulfato de sódio; para a Pt(IV) testaram-se diferentes reagentes de reextração (A/O=1, temperatura ambiente 900-1100 rpm, 30min).

[HCl] (M)	Ag(I)		Pt(IV)	
	%E	%REE	%E	%REE
3,0	99,8	56,3	-----	-----
4,0	98,9	99,5	53,7	-----
5,0	96,6	99,5	52,4	5,8 (1,0M NaOH) ^(*)
6,0	93,0	98,7	45,6	5,0 (1,0M NaOH) ^(*)
7,0	68,2	99,5	62,6	21,3 (10,0M NaOH) ^(*)
8,0	19,1	98,5	70,5	24,1 (10,0M NaOH) ^(*)

(O desvio padrão associado às %E e %REE é de $\pm 2\%$). ----- Não estudado

^(*)Agentes de reextração testados.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Tabela B3 - Percentagens de extração de 100mgL^{-1} de Ag(I), Pd(II) e Pt(IV), em diferentes concentrações de HCl pela DMDPHDTMA (0,03M em tolueno), e respectivas percentagens de reextração, utilizando como fase aquosa para a reextração de Ag(I) uma solução estabilizada de tiosulfato de sódio; para a Pt(IV) testaram-se diferentes reagentes de reextração (A/O=1, temperatura ambiente 900-1100 rpm, 30min).

[HCl] (M)	Ag(I)		Pd(II)		Pt(IV)	
	%E	%REE	%E (*)	%REE	%E	%REE
1,0	-----	-----	99,1	-----	-----	-----
2,0	-----	-----	99,1	-----	-----	-----
3,0	-----	-----	-----	-----	-----	-----
4,0	38,2	98,4	-----	-----	-----	-----
5,0	27,1	-----	-----	-----	34,2	84,4 (HNO ₃ 4,0M) ^(*)
6,0	17,0	-----	0,5	-----	-----	-----
7,0	0,5	-----	-----	-----	41,5	85,9 (0,75M tioureia em 5,0M HCl) ^(*)
8,0	15,5	-----	-----	-----	-----	-----

(O desvio padrão associado às %E e %REE é de $\pm 2\%$). ----- Não estudado

^(*)Agentes de reextração testados.

Tabela B4 - Percentagens de extração de 100mgL^{-1} de Ag(I), Pd(II) e Pt(IV), em diferentes concentrações de HCl pela DMDCHDTMA (0,03M em tolueno), e respectivas percentagens de reextração, utilizando como fase aquosa para a reextração de Ag(I) uma solução estabilizada de tiosulfato de sódio; para a Pt(IV) testaram-se diferentes reagentes de reextração (A/O=1, temperatura ambiente 900-1100 rpm, 30min).

[HCl] (M)	Ag(I)		Pd(II)		Pt(IV)	
	%E	%REE	%E	%REE	%E	%REE
1,0	-----	-----	-----	-----	-----	-----
2,0	-----	-----	-----	-----	-----	-----
3,0	-----	-----	-----	-----	-----	-----
4,0	91,2	99,5	45,7	-----	20,9	48,4 (4,0M HNO ₃) ^(*)
5,0	75,6	99,3	N.E	-----	29,1	32,6 (0,1M tioureia em 5,0M HCl) ^(*)
6,0	59,5	98,9	-----	-----	37,6	30,0 (0,75M tioureia em 5,0M HCl) ^(*)
7,0	34,3	99,5	-----	-----	30,2	31,2 (0,1M tioureia em 5,0M HCl) ^(*)
8,0	1,0	99,4	N.E	-----	64,8	16,7 (0,75M tioureia em 5,0M HCl) ^(*)

(O desvio padrão associado às %E e %REE é de $\pm 3\%$). ----- Não estudado

N.E – não há extração.

^(*)Agentes de reextração testados.

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Derivados de *N,N,N',N'*-tetraalquiltiodiglicolditiomida

Resultados preliminares de extração

Tabela B5: Percentagens de extração de 100mg/L de Pd(II) e Pt(IV) em diferentes concentrações de HCl pela DMDPHTDGDTA (0,02M em tolueno) (A/O=1, temperatura ambiente 900-1100 rpm, 30min).

[HCl] (M)	%E	
	Pd(II)	Pt(IV)
1,5	90,5	----
3,5	88,9	----
7,0	22,2	----
2,0	----	17,4
5,0	----	33,6
8,0	----	28,1

(O desvio padrão associado às %E é de $\pm 2\%$). ---- Não realizada

Tabela B6: Percentagens de extração de 100mg/L de Pd(II), Pt(IV), Rh(III) e Ag(I) em diferentes concentrações de HCl pela DMDCHTDGDTA (0,02M em tolueno) (A/O=1, temperatura ambiente 900-1100 rpm, 30 min).

[HCl] (M)	%E			
	Pd(II)	Pt(IV)	Rh(III)	Ag(I)
1,5	79,0	----	----	----
2,0	----	35,5	----	----
3,0	12,8	----	----	61,5
5,0	----	----	N.E.	14,6
6,0	----	45,2	----	----
7,0	N.E.	----	----	----
8,0	----	----	----	17,2

(O desvio padrão associado às %E é de $\pm 2\%$). N.E. – não há extração. ---- Não realizada

Derivados de *N,N*-dialquiltioamida

Resultados preliminares de extração

Tabela B7: Percentagens de extração de 100mgL⁻¹ de Ag(I), Pt(IV), Rh(III) e Pd(II) em diferentes concentrações de HCl pela MPHTA (0,03M em tolueno), e percentagens de reextração de Pd(II), utilizando como fase aquosa 0,1M de tioureia em 1,0M HCl (A/O=1, temperatura ambiente 900-1100rpm, 30min)

[HCl] (M)	%E				%REE
	Ag(I)	Pt(IV)	Rh(III)	Pd(II)	Pd(II)
0,5	---	---	---	97,0	---
1,5	---	---	---	97,0	---
2,5	23,0	N.E	---	79,0	95,0
3,5	5,0	N.E	6,0	82,0	---
4,5	7,0	N.E	---	97,0	99,0
5,5	---	---	18,0	90,0	99,5
6,5	---	---	---	94,0	---
8,0	---	---	---	89,0	---

(O desvio padrão associado às %E e %REE é de $\pm 5\%$). N.E- não há extração. --- Não realizada

Tabela B8: Percentagens de extração de 100mgL⁻¹ de Ag(I), Pt(IV), Rh(III) e Pd(II) em diferentes concentrações de HCl pela MCHTA (0,03M em tolueno), e percentagens de reextração de Pd(II), utilizando como fase aquosa 0,1M de tioureia em 1,0M HCl (A/O=1, temperatura ambiente 900-1100rpm, 30min)

[HCl] (M)	%E				%REE
	Ag(I)	Pt(IV)	Rh(III)	Pd(II)	Pd(II)
0,5	---	---	10,0	94,0	---
1,5	---	---	---	98,0	---
2,5	23,0	<1,0	---	97,0	97,0
3,5	8,0	---	5,0	97,0	---
4,5	3,0	---	---	97,0	95,0
5,5	2,0	<1,0	---	95,0	96,0
6,5	5,0	---	---	96,0	---
8,0	---	---	---	99,0	---

(O desvio padrão associado às %E e %REE é de $\pm 5\%$). --- Não realizada

ANEXO C - Densidades de soluções e volumes molares dos extratantes

Tabela C1: Valores de molalidade (m), fração molar (x_B), densidade de solução ($\rho_{\text{solução}}$), volume molar da solução ($\bar{V}_{\text{solução}}$) e volume molar aparente ($V_{\phi, \text{extratante}}$) da MPHTA.

Soluções	m (mol. kg ⁻¹)	x_B	$\rho_{\text{solução}}$ (g. cm ⁻³)	$\bar{V}_{\text{solução}}$ (cm ³ . mol ⁻¹)	$V_{\phi, \text{extratante}} \pm \sigma$ (cm ³ . mol ⁻¹)
S1	0,00399	0,00037	0,861919	106,97	327,9±0,17
S1	0,00399	0,00037	0,861925	106,97	
S3	0,00289	0,00027	0,861888	106,95	327,2±0,55
S3	0,00289	0,00027	0,861885	106,95	
S4	0,00320	0,00029	0,861894	106,96	326,9±0,48
S4	0,00320	0,00029	0,861896	106,96	
S5	0,00247	0,00023	0,861871	106,95	326,7±0,39
S5	0,00247	0,00023	0,861854	106,95	
S6	0,00219	0,00020	0,861867	106,94	327,1±0,49
S6	0,00219	0,00020	0,861866	106,94	
S7	0,00190	0,00018	0,861848	106,94	326,8±0,31
S7	0,00190	0,00018	0,861856	106,94	
S82	0,00178	0,00016	0,861849	106,94	326,5±0,63
S82	0,00178	0,00016	0,861844	106,94	
S8	0,00156	0,00014	0,861855	106,94	326,8±0,51
S8	0,00156	0,00014	0,861848	106,94	
S8	0,00156	0,00014	0,861848	106,94	
S9	0,00112	0,00010	0,861836	106,93	326,5±0,9
S9	0,00112	0,00010	0,861840	106,93	
S9	0,00112	0,00010	0,861842	106,93	

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Tabela C2: Valores de molalidade (m), fração molar (x_B), densidade de solução ($\rho_{\text{solução}}$), volume molar da solução ($\bar{V}_{\text{solução}}$) e volume molar aparente ($V_{\phi, \text{extratante}}$) da MCHTA.

Soluções	m (mol. kg ⁻¹)	x_B	$\rho_{\text{solução}}$ (g. cm ⁻³)	$\bar{V}_{\text{solução}}$ (cm ³ . mol ⁻¹)	$V_{\phi, \text{extratante}} \pm \sigma$ (cm ³ . mol ⁻¹)
S1	0,00586	0,00054	0,861881	107,01	326,4±0,55
S1	0,00586	0,00054	0,861886	107,01	
S1	0,00586	0,00054	0,861890	107,01	
S2	0,00141	0,00013	0,861786	106,94	328,4±0,62
S2	0,00141	0,00013	0,861788	106,94	
S2	0,00141	0,00013	0,861786	106,94	
S3	0,00400	0,00037	0,861834	106,98	322,6±0,93
S3	0,00400	0,00037	0,861837	106,98	
S3	0,00400	0,00037	0,861839	106,98	
S4	0,00368	0,00034	0,861834	106,98	322,2±0,87
S4	0,00368	0,00034	0,861832	106,98	
S4	0,00368	0,00034	0,861827	106,98	
S5	0,00195	0,00018	0,861795	106,95	325,4±0,70
S5	0,00195	0,00018	0,861795	106,95	
S5	0,00195	0,00018	0,861800	106,95	
S6	0,00340	0,00031	0,861823	106,97	322,8±0,98
S6	0,00340	0,00031	0,861827	106,97	
S6	0,00340	0,00031	0,861821	106,97	
S7	0,00286	0,00026	0,861805	106,97	323,0±0,61
S7	0,00286	0,00026	0,861816	106,96	
S7	0,00286	0,00026	0,861816	106,96	

Tabela C3: Valores de molalidade (m), fração molar (x_B), densidade de solução ($\rho_{\text{solução}}$), volume molar da solução ($\bar{V}_{\text{solução}}$) e volume molar aparente ($V_{\phi, \text{extratante}}$) da DMDCHTDGA.

Soluções	m (mol. kg ⁻¹)	x_B	$\rho_{\text{solução}}$ (g. cm ⁻³)	$\bar{V}_{\text{solução}}$ (cm ³ . mol ⁻¹)	$V_{\phi, \text{extratante}} \pm \sigma$ (cm ³ . mol ⁻¹)
S1	0,02591	0,00238	0,863299	107,42	493,2±0,20
S1	0,02591	0,00238	0,863295	107,42	
S1	0,02591	0,00238	0,863296	107,42	
S2	0,01876	0,00173	0,862754	107,29	491,3±0,28
S2	0,01876	0,00173	0,862751	107,29	
S2	0,01876	0,00173	0,862757	107,29	
S4	0,01151	0,00106	0,862162	107,18	489,0±0,55
S4	0,01151	0,00106	0,862187	107,17	
S4	0,01151	0,00106	0,862203	107,17	
S5	0,00756	0,00070	0,861938	107,10	492,5±0,70
S5	0,00756	0,00070	0,861945	107,10	
S5	0,00756	0,00070	0,861945	107,10	
S6	0,00568	0,00052	0,861812	107,06	493,4±0,35
S6	0,00568	0,00052	0,861812	107,06	
S6	0,00568	0,00052	0,861815	107,06	
S8	0,00195	0,00018	0,861536	107,00	495,4±1,10
S8	0,00195	0,00018	0,861529	107,00	
S8	0,00195	0,00018	0,861534	107,00	

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

Tabela C3: Continuação.

Soluções	m (mol. kg⁻¹)	x_B	$\rho_{solução}$ (g. cm⁻³)	$\bar{V}_{solução}$ (cm³. mol⁻¹)	$V_{\phi,extratante} \pm \sigma$ (cm³. mol⁻¹)
S9	0,01425	0,00131	0,862403	107,22	489,2±0,19
S9	0,01425	0,00131	0,861536	107,22	
S9	0,01425	0,00131	0,861536	107,22	
S10	0,01298	0,00119	0,862306	107,20	488,5±0,15
S10	0,01298	0,00119	0,862310	107,20	
S10	0,01298	0,00119	0,862312	107,20	
S11	0,00972	0,00089	0,862066	107,14	489,9±0,24
S11	0,00972	0,00089	0,862073	107,14	
S11	0,00972	0,00089	0,862075	107,14	

ANEXO D-Tratamento hidrometalúrgico de um catalisador industrial esgotado

Resultados de lixiviação para a 1ª série de ensaios

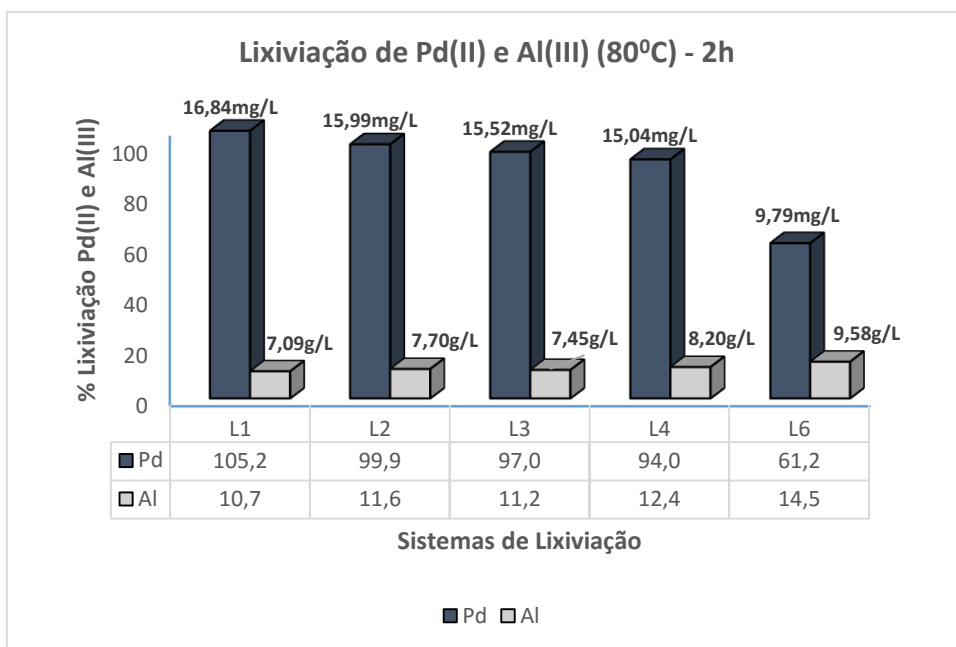


Figura D1: % de lixiviação de Pd(II) e Al(III) a 80°C ao fim de 2h de tempo de reação (L1 a L4 e L6). (Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 0,2$ mg/L; [Al(III)]= $\pm 0,3$ g/L).

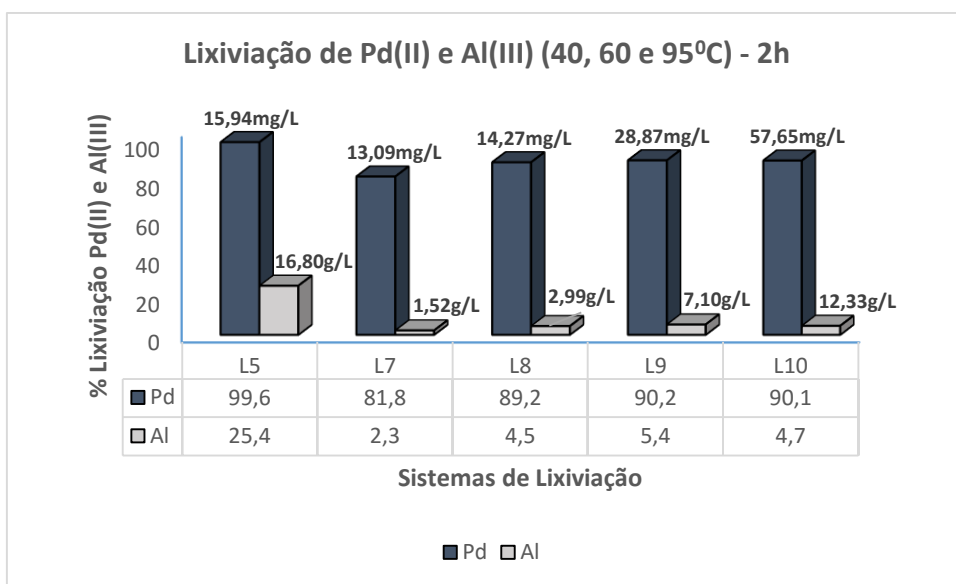


Figura D2: % de lixiviação de Pd(II) e Al(III) a 40, 60 e 95°C ao fim de 2h de tempo de reação (L5 e L7 a L10). (Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 0,2$ mg/L; [Al(III)]= $\pm 0,3$ g/L).

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

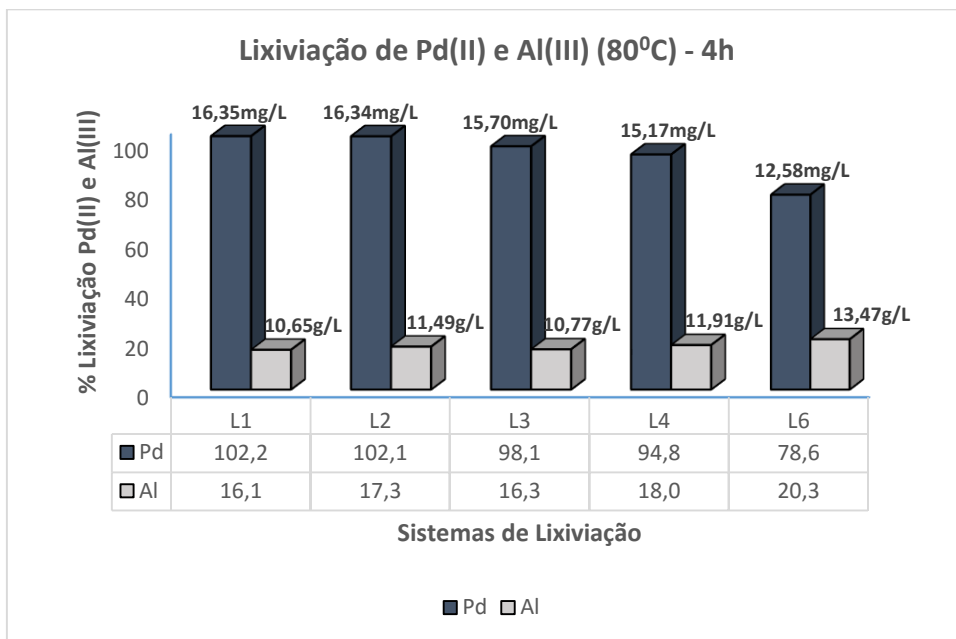


Figura D3: % de lixiviação de Pd(II) e Al(III) a 80°C ao fim de 4h de tempo de reação (L1 a L4 e L6). (Desvio padrão [Pd(II)]=±0,2mg/L; [Al(III)]=±0,3g/L).

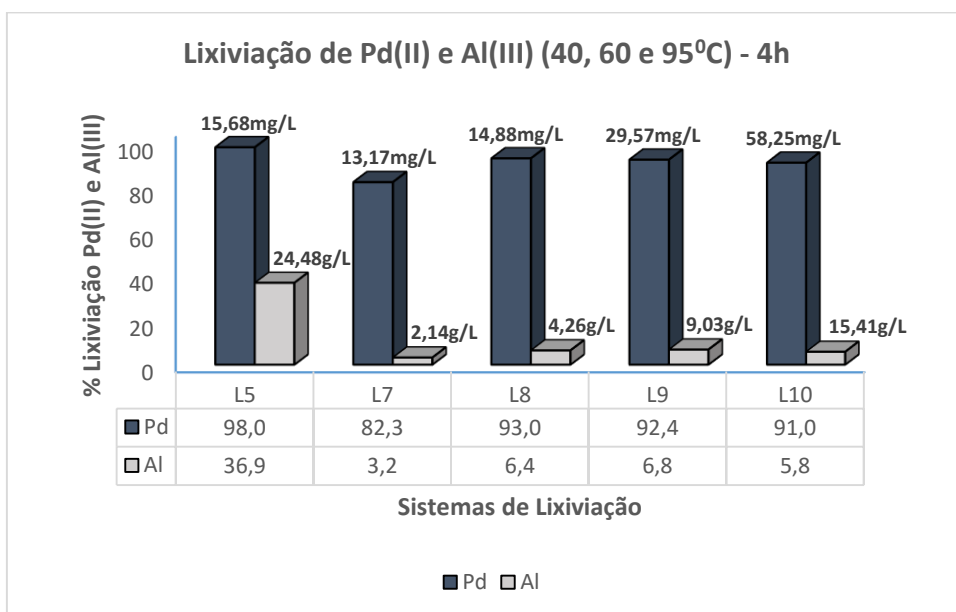


Figura D4: % de lixiviação de Pd(II) e Al(III) a 40, 60 e 95°C ao fim de 4h de tempo de reação (L5 e L7 a L10). (Desvio padrão [Pd(II)]=±0,2mg/L; [Al(III)]=±0,3g/L).

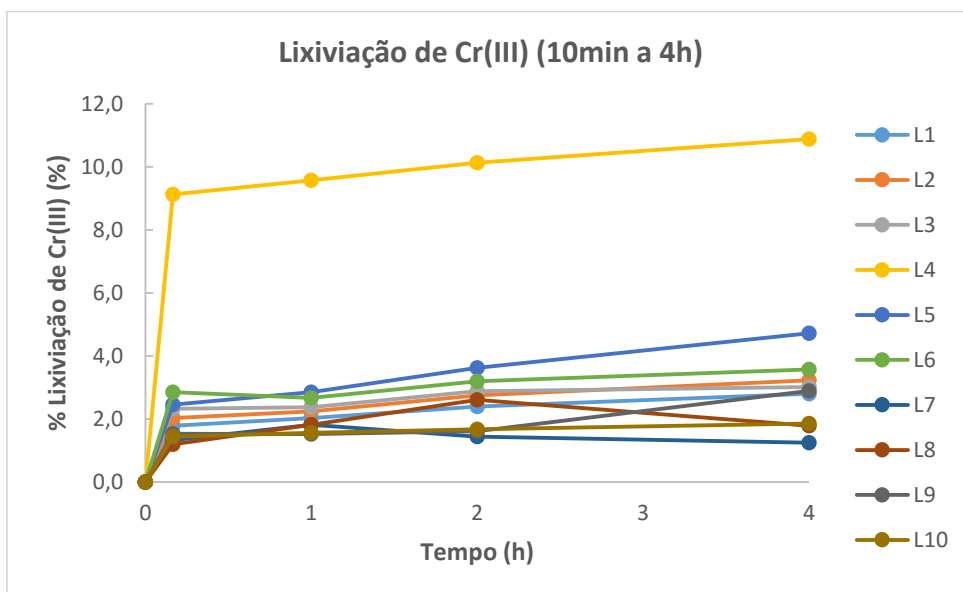


Figura D5: % de lixiviação de Cr(III) em função de tempo de reação (L1 a L10).

Resultados de lixiviação para a 2ª série de ensaios

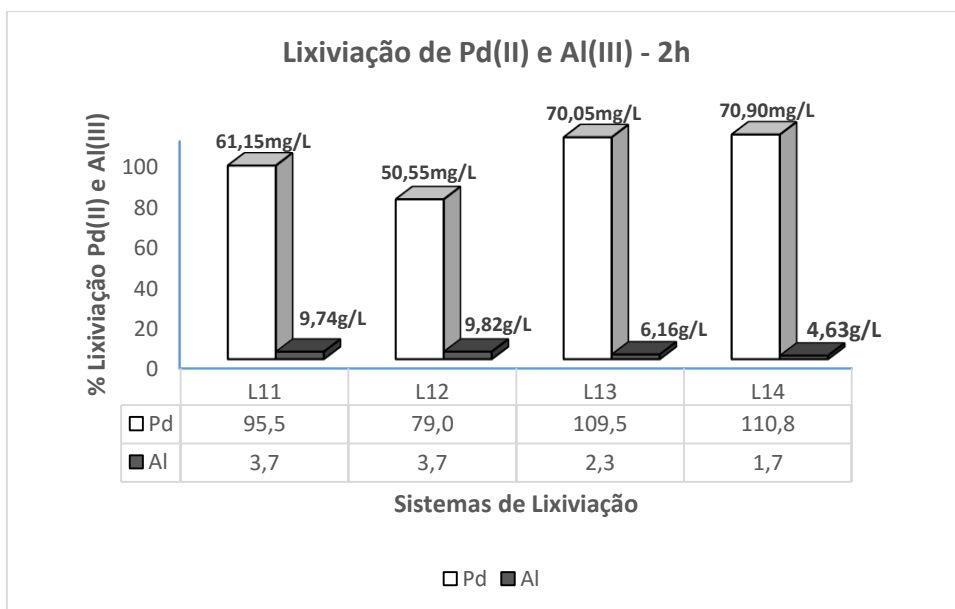


Figura D6: % de lixiviação de Pd(II) e Al(III) ao fim de 2h de tempo de reação (L11 a L14). (Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 0,2$ mg/L; [Al(III)]= $\pm 0,3$ g/L).

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

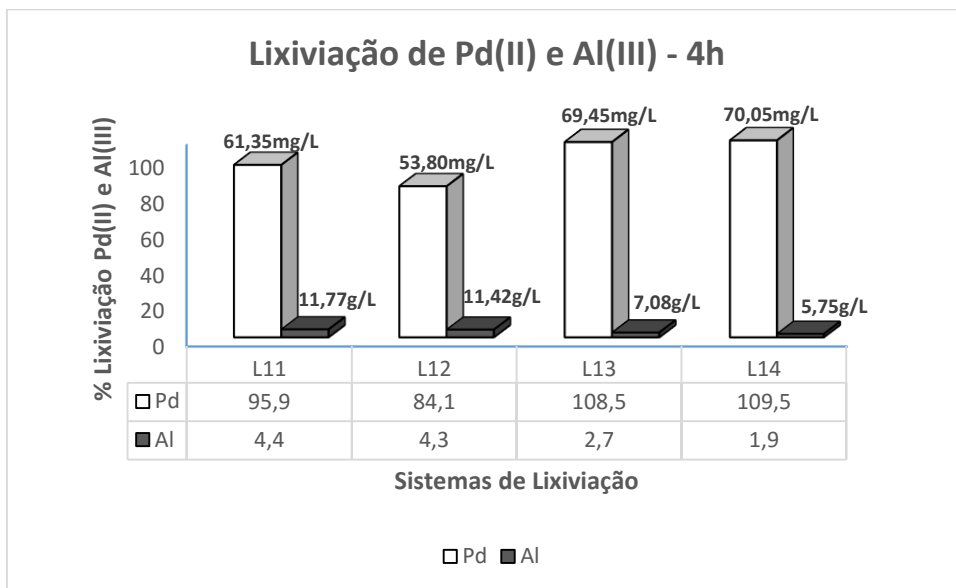


Figura D7: % de lixiviação de Pd(II) e Al(III) ao fim de 4h de tempo de reação (L11 a L14).
(Desvio padrão [Pd(II)]= $\pm 0,2$ mg/L; [Al(III)]= $\pm 0,3$ g/L).

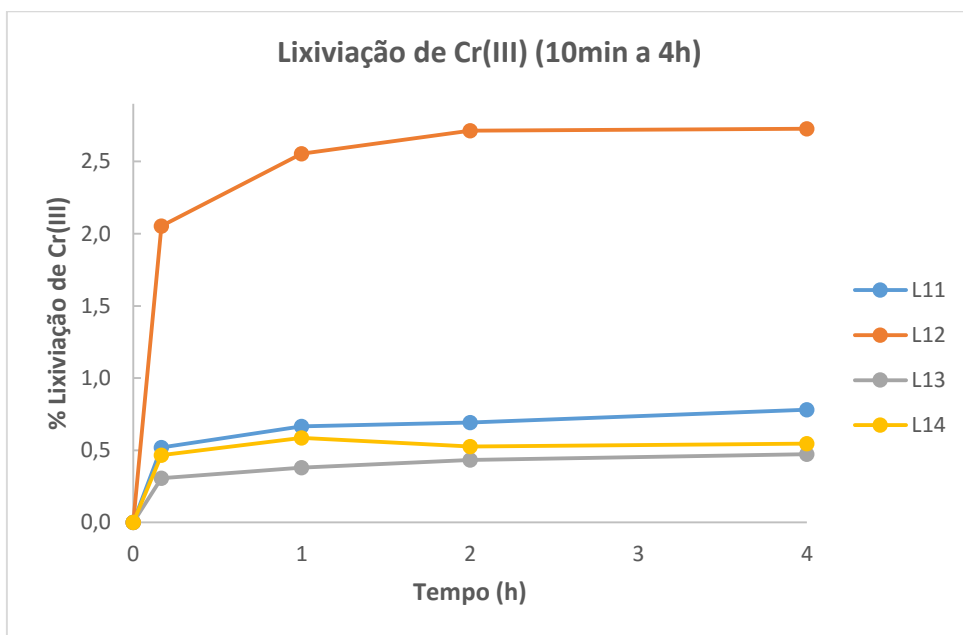


Figura D8: % de lixiviação de Cr(III) em função de tempo de reação (L11 a L14).

ANEXO E - Recuperação de Pd(II) do catalisador industrial esgotado

Extração de Pd(II) do catalisador esgotado pela MCHTA

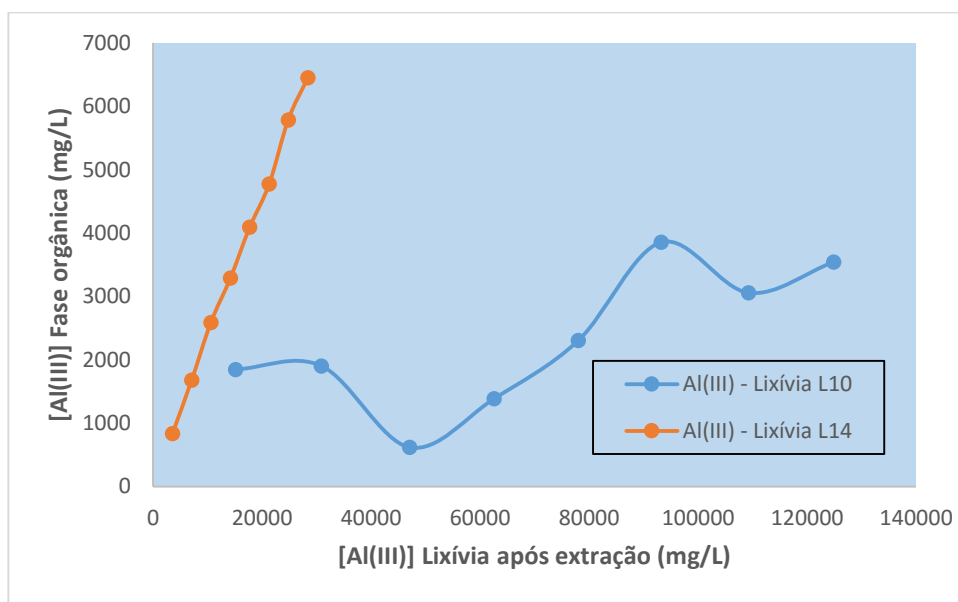


Figura E1: Isotérmicas de equilíbrio de extração de Al(III) para a MCHTA 0,03M em tolueno para as lixívia **L10** e **L14** (A/O=3, temperatura ambiente, 1100rpm, 30min). (O desvio padrão [Al(III)]= $\pm 0,1$ mg/L).

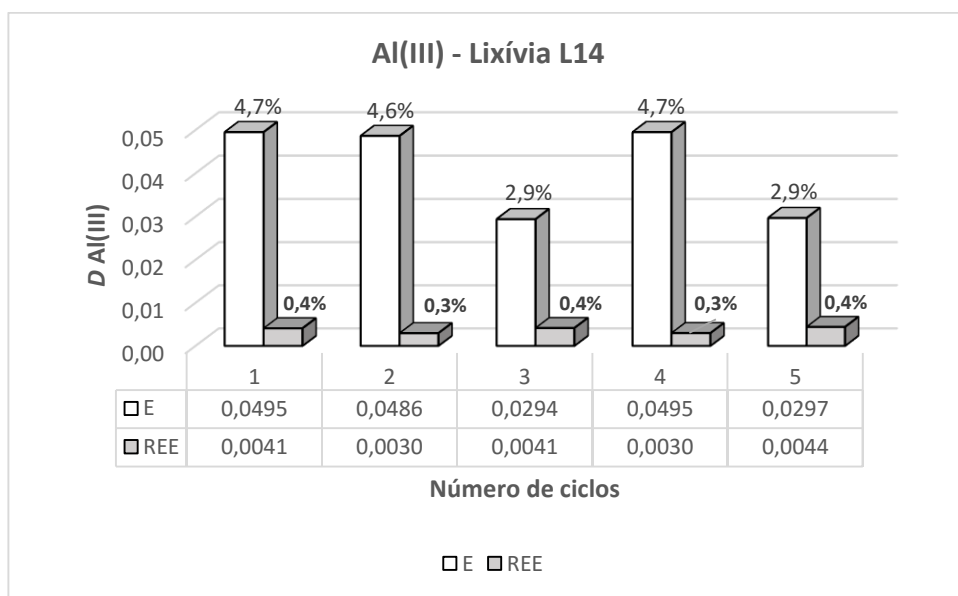


Figura E2: Representação gráfica de D de Al(III) vs número de ciclos realizados (MCHTA 0,03M tolueno, lixívia **L14** - 54mg/L de Pd(II), 1,0mg/L de Cr(III) e 3539mg/L de Al(III), tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 1100rpm, E/REE 30min) (O desvio padrão associado às %E e de 0,1%).

Extração Líquido-Líquido na Separação de Metais Raros e Preciosos de Matrizes Cloretadas Complexas

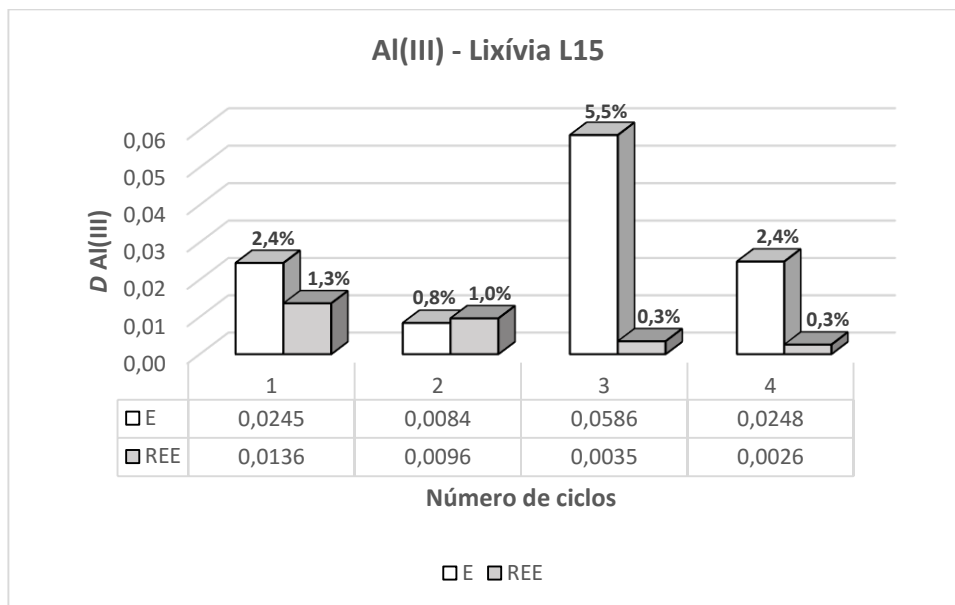


Figura E3: Representação gráfica de D de Al(III) vs número de ciclos realizados (MCHTA 0,03M tolueno, lixívia **L15** – 53,00mg/L de Pd(II), 0,09mg/L de Cr(III) e 2889mg/L de Al(III), tioureia 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 1100rpm, E/REE 30min). (O desvio padrão associado às %E é de 0,1%).

Extração de Pd do catalisador esgotado pela DMDCHTDGA

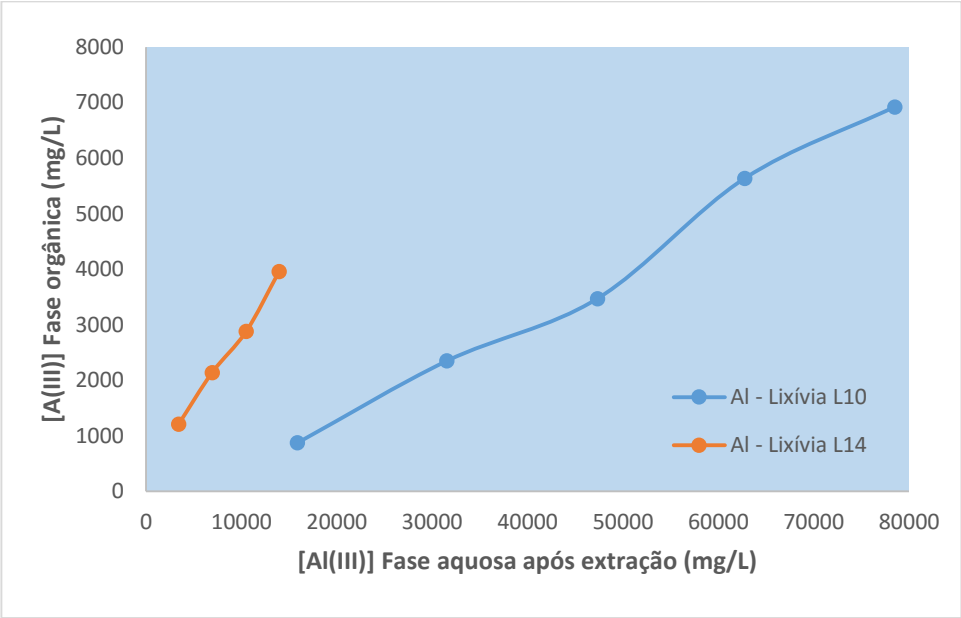


Figura E4: Isotérmicas de equilíbrio de extração de Al para a DMDCHTDGA 0,02M em tolueno para as lixívia L10 e L14 (A/O=3, temperatura ambiente, 1100rpm, 15min). (Desvio padrão [Al(III)]=0,1g/L).

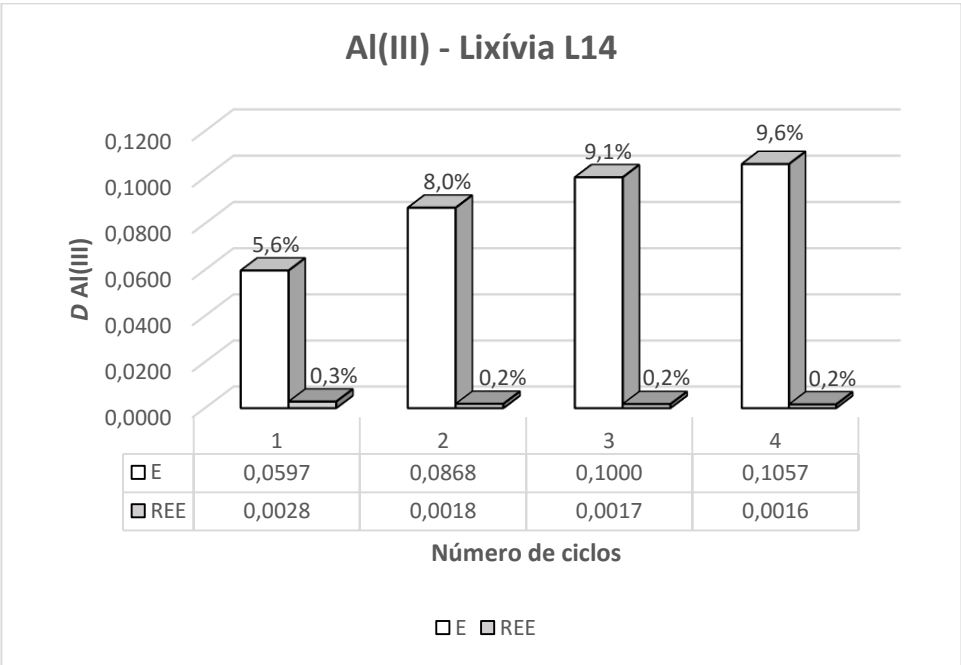


Figura E5: Representação gráfica de D de Al(III) vs número de ciclos realizados (DMDCHTDGA 0,02M tolueno, lixívia L14 - 54mg/L de Pd(II), 1,0mg/L de Cr(III) e 3539mg/L de Al(III), tiourea 0,1M em 1,0M HCl, A/O=1, temperatura ambiente, 1100rpm, E 15min e REE 30min). (O desvio padrão associado às %E é de 0,1%).